ZIRKONEMAIL

AUGUST HARTMANN.

Zirkonemail.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
August Hartmann
aus **Mannheim.**

Referent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 9. März 1910.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1910.

Vorliegende Arbeit wurde im anorganisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule in München ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Muthmann danke ich für das grosse Interesse, welches er mir bei der Ausführung der Arbeit entgegengebracht hat. Ebenso spreche ich Herrn Dr. L. Weiss, auf dessen Anregung und unter dessen bereitwilligster Unterstützung vorliegende Untersuchungen ausgeführt wurden, meinen verbindlichsten Dank aus.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0036

Die chemische Industrie verwendet zur Herstellung ihrer Produkte womöglich nur diejenigen Substanzen, welche leicht zugänglich sind, die sich also in grossen Mengen in der Natur finden und auf einfache Weise verarbeiten lassen. Man hat für fast alle häufig vorkommenden Mineralien Verwendungsgebiete entdeckt, wobei die charakteristischen Eigenschaften dieser Stoffe eine nutzbringende Anwendung gefunden haben. Die vielgestaltigen fortwährend sich steigernden Anforderungen, welche die Technik stellte, sowie die vermehrte Erkenntnis der Eigenschaften der Naturstoffe und der daraus hergestellten Produkte hatten zur Folge, dass allmählich auch seltenere Körper einer praktischen Verwendung zugeführt werden mussten. Es hat sich dabei in allen Fällen herausgestellt, dass, sobald einmal ein wirkliches Bedürfnis vorlag, dieses auch von der Technik befriedigt werden konnte. Die seltensten Mineralien hat man noch immer in genügenden Mengen gefunden, sobald ein ernsthafter Bedarf danach vorlag; reichten die Mengen eines bestimmten Minerales zur Deckung eines gesteigerten Bedarfs nicht aus, so gelang es fast immer, andere Naturprodukte zu finden, die einen entsprechenden Ersatz boten. Waren es schliesslich mangelhafte oder teuere chemische Verfahren, welche der Verwendung eines Körpers anfänglich hinderlich im Wege standen, so zeigt es sich immer, dass die chemische Technik Mittel und Wege fand, das benötigte Präparat auf einem billigen Wege und in grosser Reinheit zu gewinnen. Viele Substanzen, welche noch vor wenigen Jahrzehnten zu den grössten Raritäten von Mineralien- und Chemikalien-Sammlungen zählten und die oft nur in geringsten Quantitäten beschafft werden konnten, sind heute Grosshandelsartikel geworden.

Wir erinnern zunächst an die seltenen Erden. Erst durch die Erfindung des Gasglühlichtes von Karl Auer von Welsbach trat ein nennenswerter Bedarf an Mineralien der seltenen Erden ein, welche vorher nur aus rein wissenschaftlichen Interessen untersucht worden waren; der anfänglich verwendete Thorit und Cleveït Skandinaviens konnte bald nicht mehr den Bedarf an Thoriumoxyd decken und man musste nach neuen Lagern edelerdenhaltiger Mineralien suchen, ein Streben, welches — durch die eiserne Notwendigkeit des Bedarfes diktiert — durch Auffindung der mächtigen Monazitlager Brasiliens befriedigt wurde. Wenngleich der Monazit im Vergleich zum Thorit nur ein minderwertiges Mineral darstellt, so gelang es doch bald dem Zusammenwirken von Wissenschaft und Technik, daraus genügende Mengen Thoroxyd, wie es für eine Verwendung erforderlich war, herzustellen. Mit dem anfänglich zur Verfügung stehenden Verfahren war es nicht möglich gewesen, das Thoroxyd in genügender Reinheit und billig genug zu liefern. Gleichzeitig mit der Erkenntnis des gesteigerten Bedarfes an diesem Körper fand man auch diejenigen Methoden, welche uns das Thoroxyd technisch zugänglich machten. Dementsprechend gestalten sich auch die Preisverhältnisse. Berechnete man im Jahre 1893, d. h. also vor der allgemeinen Einführung des Gasglühlichtes das kg Toriumnitrat mit Mk. 2000.—, so sank schon nach wenigen Jahren 1905 der Preis auf Mk. 55.—, nachdem die fabrikmässige Darstellung begonnen hatte. Man gelangte schliesslich bei etwa Mk. 27.— an, nachdem die Monazitlager entdeckt, ausgebeutet und die chemischen Methoden gründlich durchgebildet waren.

Aehnliche Verhältnisse finden wir beim Wolfram, Tantal und Cer. Die Verwendung des Wolframs und Tantals zur Herstellung von elektrischen Glühlampen und Wolframstahl (Schnelldrehstähle), im Falle des Cers jene zur Herstellung von Pyrophormetallen zu Zündzwecken, verursachte infolge des gesteigerten Bedarfes eine plötzlich bedeutend erhöhte Produktion und infolgedessen ein rapides

Sinken des Preises. Zweifellos lassen sich auch diese Körper noch in weiteren Zweigen der Technik mit Erfolg verwerten, sobald es gelingen wird, weitere Lager dieser Stoffe zu finden und die Fabrikationsmethoden zu ihrer Herstellung zu verbilligen.

Die anorganisch chemische Industrie steht gegenwärtig wieder vor einem solchen Problem. Es ist die Verwendung des Vanadiums zur Herstellung von Spezialstählen; man hat gefunden, dass dieses bisher ziemlich seltene Element dem Stahl ganz hervorragende Eigenschaften verleiht, indem es seine Zugfestigkeit und Elastizität um ein Bedeutendes steigert. Man darf auch in diesem Falle zuversichtlich hoffen, dass es gelingeu wird, das bis jetzt seltene Vanadium in reichlicheren Mengen aufzufinden und durch entsprechende billige Fabrikations-Verfahren der Industrie zugänglich zu machen.

Eine besondere Beachtung verdient der Umstand, dass die anorganisch chemische Technik in den letzten Jahren — und zwar teilweise erfolgreich — versucht hat, die bisher seltenen Elemente mit altbekannten häufig vorkommenden Körpern in Wettbewerb treten zu lassen; mit dem Wolframstahl haben wir eines solchen Versuches schon Erwähnung getan. Es sind aber noch andere Elemente, welche in der Stahlfabrikation sozusagen dem Kohlenstoff und Silicium Konkurrenz machen wollen. Schon gehören Chrom, Mangan, Molybdän und Wolfram in dieser Hinsicht zum eisernen Bestand dieses Zweiges der Technik. Neuerdings haben aber auch Versuche mit einigen neuen, sogenannten seltenen Elementen sehr erfolgreiche Resultate in dieser Hinsicht geliefert. Es sind dies neben dem Vanadium besonders das Tantal- und in der neuesten Zeit das Titan- und das Zirkonmetall. Mit der Einführung der genannten Elemente in Stahl und Eisen erzielt man bekanntlich eine Reihe von speziellen charakteristischen und wertvollen Eigenschaften und man ist dadurch in die Lage versetzt, fast allen Anforderungen der Praxis zu genügen. Die Stahlindustrie hat im Laufe der Zeit durch ihre Arbeits-

methoden gleichsam sich verfeinert und ihre Produkte insofern verbessert, als diese eine gesteigerte Beanspruchung zulassen.

Das Titan hat seine Existenzberechtigung in der Eisenindustrie schon erwiesen; es bewirkt eine beträchtliche Steigerung der Festigkeit. [E. v. Maltitz[1]) und Charles V. Slocum[2]).]

Die bisher ängstlich vermiedenen Titaneisenerze, viele andere titanhaltige Eisenerze und der Rutil (TiO_2) können heute mit Vorteil zur Herstellung von Stahl und Eisen verwendet werden, und schon hat sich die chem. Industrie dieser Verwendungsart des Titans mit Macht zugewendet. Sie liefert heute Titanmetall, Ferrotitan, Ferrotitansilicium und ähnliche Produkte zu einem erstaunlich billigen Preis. Es ist sicher zu erwarten, dass das in verhältnismässig grossen Mengen in der Natur vorkommende Titan — es findet sich in der Natur in grösseren Mengen als der Kohlenstoff (Ti = 0,30%, C = 0,21% des gesamten Erdkörpers[3]) — sich mit der Zeit eine hervorragende Stellung in der Metallurgie verschaffen wird, besonders dann, wenn es in der Technik gelungen sein wird, den häufig vorkommenden Rutil auf billige Art zu reinen Titanverbindungen und Metall zu verarbeiten.

Noch ehe diese Entwicklung richtig eingesetzt hat, taucht schon ein anderes Element neben dem Titan und den übrigen genannten Stoffen als Konkurrent auf.

Es ist das Zirkonium und seine Verbindungen.

Die bisher auf metallurgischem Gebiete angestellten Versuche sind, wie wir in Erfahrung bringen konnten, sehr viel versprechende, und es ist wahrscheinlich geworden, dass das Zirkonium in Bälde ebenfalls Eingang in die Technik der Legierungen finden wird. Seine metallischen Eigenschaften, die ausgeprägter sind als jene des Titans, seine grosse Beständigkeit in Legierungen, seine

[1]) Stahl und Eisen 1909. Bd. 29, S, 1411.

[2]) The Iron Trade Review 1909. S. 408—410 und Stahl und Eisen 1909, S. 1171.

[3]) Hollemann, Lehrbuch der anorg. Chem. 3. Aufl. 1905 S. 10

grosse Affinität zu Sauerstoff und auch zu Stickstoff sind es, — wie es scheint — die ihm zu der gedachten Verwendung verhelfen werden. Wir möchten hier erinnern an die interessanten Ergebnisse der Versuche von Mielck, über die Wirkung des Stickstoffs im Eisen, und an die Tatsache, dass das bisher soviel verwendete Aluminium in Folge seiner lediglich desoxydierenden Wirkung durch das stickstoffbindende Titan schon mit Vorteil ersetzt wurde. Dieses wirkt im übrigen in gleicher Weise desoxydierend wie Aluminium, entfernt aber gleichzeitig den Stickstoff. Das Zirkon verhält sich ebenso und bietet noch, wie es scheint, den weiteren Vorteil, dass es auch innerhalb gewisser Grenzen dem Endprodukt selbst einverleibt werden kann, und dass man dadurch in der Lage ist, in weitestgehendem Masse die Eigenschaften des Eisens, Kupfers u. s. w. zu beeinflussen.

Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen, und es wird darüber von anderer Seite zur gegebenen Zeit eingehend berichtet werden.

Hier wollen wir dagegen über eine Reihe praktischer Versuche sprechen, welche berufen sein dürften, dem Zirkonium in Form seines Oxydes eine Verwendung auf anderem Gebiete zu verschaffen. Es ist das jene zur Herstellung von Glas und Email, welches sich dadurch charakterisiert, dass im Glas der Kalk, im Email das bisher in dieser Technik verwendete Zinnoxyd durch Zirkonoxyd ersetzt werden soll. Voraussetzung für den erfolgreichen Ersatz des Zinnoxydes durch Zirkonoxyd ist natürlich vor allem ein reichliches Vorkommen des Rohmateriales, ferner eine gleiche oder ähnliche Wirkung des Zirkonoxydes in den Emailglasflüssen und ein nicht höherer, womöglich niedrigerer Preis als der des Zinnoxydes.

Sehen wir zu, inwieweit diese Grundlagen hiefü gefestigt erscheinen.

Das Zirkon kommt in der Natur als Zirkonsilikat ($ZrSiO_4$) und als Zirkonerde (ZrO_2) vor. Der Zirkon findet sich, obgleich sehr verbreitet, fast nirgends in grösseren

Anhäufungen und ist wohl immer von anderen mehr oder weniger seltenen Mineralien begleitet, von welchen er durch ziemlich kostspielige Manipulationen getrennt werden muss, sofern man ihn auf reines Zirkonoxyd verarbeiten will. Rechnet man hierzu den Umstand, dass er höchstens 66% ZrO_2 enthalten kann, meistens aber wesentlich unreiner ist, und ausserordentlich schwierig aufzuschliessen ist, so ist wohl ohne weiteres einleuchtend, dass dieses Mineral selbst nicht dazu berufen sein kann, die Grundlage für eine Zirkonindustrie zu liefern.

Anders ist es mit dem Vorkommen als Zirkonerde. Dieses erst vor wenigen Jahren in Brasilien aufgefundene Mineral findet sich dort in bedeutenden Mengen und es enthält gewöhnlich — so wie es in den Handel kommt — mindestens 83% ZrO_2. Dabei ist der Preis dieses Erzes als ein sehr niedriger zu betrachten (1000 Kg. kosten zur Zeit Mk. 580.—). Ausserdem ist er wesentlich billiger aufzuschliessen als das Zirkonsilikat. Somit ist es nicht zu verwundern, wenn demnächst das Zirkonoxyd zu einem Preis von Mk. 2.— bis Mk. 2.50. in sehr reinem Zustand von der chemischen Industrie in den Handel gebracht wird.

L. Weiss ist es schliesslich nach mehrjährigem Bemühen gelungen, zu diesem Ziele zu gelangen, wobei er sich der Unterstützung des Besitzers der Zirkonerdelager in Brasilien, des Herrn E. Rietz in Sao Paulo erfreute, welcher in jahrelangem eifrigem Bemühen und unter Aufwand sehr bedeutender Mittel diese neue Industrie sozusagen mitschuf. Herr Rietz hat auch den Verfasser dieser Untersuchungen durch Abgabe von Zirkonerz in reichlichem Masse unterstützt, und es sei ihm hierfür auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Die Verwendung des Zirkonoxyds zur Herstellung von Email ist nicht mehr neu; die chemische Fabrik Dr. Hillringhaus und Dr. Heilemann in Güstrow (Mecklenburg) hat sich ein Verfahren zur Herstellung getrübter Gläser und Emaillen (D. R. P. No. 189364) schützen lassen folgenden wesentlichen Inhalts:

»Um eine gut deckende Emaille zu erzielen, ist dieselbe Menge von chemisch reinem Zirkonoxyd nötig wie vom Zinnoxyd und zwar etwa 5 — 10 %, berechnet auf den Glassatz, der die Emaille bilden soll.«

Versuche, welche vor längerer Zeit in den Emaillier- und Stanzwerken von Gebr. Baumann (Joh. Baumann Wwe.) in Amberg nach diesem Patent gemäss seinem Wortlaut ausgeführt wurden, haben aber ergeben, dass die auf diese Weise hergestellten Emailglasuren nicht brauchbar sind; wir werden im speziellen Teil dieser Abhandlung über jene Versuche und ihre negativen Resultate noch eingehend berichten müssen. Die weiterhin in Amberg durchgeführten Versuche führten schliesslich zu dem Ergebnis, dass von einem reinen Austausch des Zinnoxydes durch Zirkonoxyd im Emailsatz keine Rede sein kann. Gleich vorweg möchten wir nehmen, dass es nicht unbedingt nötig ist, einen ganz bestimmten Emailsatz zur Herstellung von Zirkonemail zu verwenden, um mit Zirkonoxyd in gleicher Weise, wie mit Zinnoxyd eine weisse Trübung zu erzeugen. Es sind hierfür vielmehr alle gebräuchlichen Emailsätze mehr oder weniger geeignet. Jedoch ist die Art und Weise des Zusatzes von Zirkonoxyd durchaus nicht gleichgiltig. Es ist vielmehr nötig, sich dabei eines ganz bestimmten Verfahrens zu bedienen, und nicht nur, wie in dem Patent angegeben, ohne weiteres das Zinnoxyd durch Zirkonoxyd zu ersetzen. Verfährt man nach diesem Patent, so kann man wohl auch mit jedem der gebräuchlichen Emailsätze bei Ersatz von Zinnoxyd durch Zirkonoxyd eine tadellose Weisstrübung erzielen, jedoch hat sich gezeigt sowohl bei unseren Versuchen im Amberger Betrieb als auch im Laboratorium der technischen Hochschule, dass man unter solchen Umständen etwa doppelt soviel Zirkonoxyd als Zinnoxyd benötigt. Ein Preisverhältnis des Zinnoxyds zu dem des Zirkonoxyds, wie 3,1 : 2 bis 3,1 : 2,5 zugrunde gelegt, ergab somit die technische Unbrauchbarkeit dieses Verfahrens. Wollte man trotzdem an einem erfolgreichen, gewinnbringenden Ersatz des Zinnoxydes durch

Zirkonoxyd festhalten, so war es klar, dass man zur Erzeugung von Emailtrübungen nicht wesentlich über solche Mengen hinausgehen dürfte, welche bisher beim Zinnoxyd in der Emailtechnik angewendet waren. Es sind dies etwa 10—12% Zinnoxyd.

Wenn dieses Ziel schliesslich doch erreicht wurde, so war dies nur möglich auf Grund einer systematischen Forschung und Herausarbeitung eines besonderen Verfahrens für den Fall des Zirkonoxydes, eine Methode, welche also wie gesagt, nicht lediglich in einem blossen Austausch von Zinnoxyd mit Zirkonoxyd besteht. Wir wollen schliesslich noch hervorheben, dass die in folgender Abhandlung erwähnten Resultate nicht nur im Laboratorium ausgearbeitet und geprüft wurden, sondern dass die Ergebnisse auch in die Praxis umgesetzt wurden, insofern, als die Amberger Emailfabrik, Gebr. Baumann, bereits im Betrieb die zu erwähnenden Emailsätze erprobt und damit gute Resultate erzielt hat Für das freundliche Entgegenkommen und die jederzeit bereitwillige Unterstützung von seiten dieser Firma sei hier besonders gedankt.

Am Schlusse dieser Abhandlung werden wir noch auf die Verwendung des Zirkonborates zu sprechen kommen als einer Substanz, welche dem Zirkonoxyd in manchen Punkten noch wesentlich überlegen ist.

An Hand dieser Ergebnisse glauben wir somit berechtigt zu sein, dass der Einführung des Zirkonoxydes in die Emailtechnik nichts mehr im Wege steht. Die vorzüglichen Eigenschaften einiger der hergestellten Zirkonemailsätze, dazu der billigere Preis des Zirkonoxydes, die grosse Säurebeständigkeit sowie die geringe Empfindlichkeit gegenüber Temperaturschwankungen lassen den Schluss zu, dass das Zirkonemail mindestens einen ebenbürtigen Konkurrenten gegenüber dem Zinnemail darstellt und wir glauben auch in diesem Falle, den eingangs erwähnten Gedanken bestätigt zu sehen, dass durch das Zusammenwirken von Wissenschaft und Technik schliesslich scheinbar unübersteigbare Schwierigkeiten überwunden werden

Der verhältnismässig sehr teure Preis des Zinnoxydes war ja von jeher schon ein treibendes Moment, nach Ersatzmitteln dafür zu suchen Unter all den vorgeschlagenen zahlreichen Substanzen hat sich eigentlich nur der Kryolit dauernd bewährt. Indessen ist es nicht möglich gewesen, das Zinnoxyd gänzlich durch Kryolit zu verdrängen. In den Anfangsstadien der Emailindustrie hatte man bis zu 42% Zinnoxyd dem Emailglasfluss zusetzen müssen; durch die Anwendung des Kryolits (natürlichen und künstlichen) ist es aber gelungen, damit bis auf etwa 10% Zinnoxyd herabzugehen. An dieser Tatsache ändern auch die Resultate der nachfolgenden Untersuchungen nichts.

Das Zirkon und seine Verbindungen bringen aber noch einige weitere Vorteile mit sich, welche hier noch besprochen werden müssen.

In erster Linie ist es — und dieser Gedanke drängt sich wohl sofort auf, wenn man von Ersatzmitteln des Zinnoxyd im allgemeinen spricht — die vollkommene Ungiftigkeit des Zirkonoxydes und der Zirkon-Verbindung überhaupt. C. Kaestle[1]) hat vor kurzem nachgewiesen, dass sogar wasserlösliche Zirkon-Salze, z. B. Zirkonoxychlorid ($ZrO Cl_2$) eine geringere physiologische Wirkung ausüben als gleiche Mengen von Kochsalz; Kaestle hat auch gefunden, dass Zirkonoxyd in den grössten Mengen dem tierischen Körper einverleibt (Magen, Gedärme oder Blutbahn) nicht nur keinerlei schädigende Wirkung ausübt, sondern überhaupt wirkungslos ist, ein Ergebnis, das den Chemiker in Anbetracht der fast vollkommenen Unlöslichkeit des Zirkonoxydes in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht verwundert. Kaestle konnte deshalb das Zirkonoxyd als kontrastbildendes Mittel für die Röntgenologie des menschlichen Magens und Darmkanales angelegentlichst empfehlen.

Wenn wir daher Zirkonoxyd in die Emailindustrie einführen wollen, so glauben wir, dass auch nach dieser Richtung hin keinerlei Bedenken vorgebracht werden kön-

[1]) Münchener Med. Wochenschrift 1909, Nr. 50.

nen und es ist eigentlich wohl überflüssig, noch von Vorteilen gegenüber dem Blei und Antimon, welche immer wieder da und dort im Kochemail auftauchen, zu sprechen. Auf die Möglichkeit, das Grundemail vielleicht entbehrlich zu machen, wenn man Zirkonoxyd statt Zinnoxyd anwendet, werden wir am Schlusse dieser Abhandlung zurückkommen.

Nun noch eines. Es ist von J. Grünwald[1]) die Ansicht vertreten worden, dass der Preis des Zinnoxydes sofort niedriger werden würde, sobald dem Zinnoxyd durch ein vollwertiges Ersatzmittel ein ernsthafter Konkurrent geschaffen würde Wir können dieser Ansicht nicht in vollem Umfange beipflichten und zwar stützen wir uns dabei auf folgende Ueberlegung, welche u. E. nicht wohl angreifbar sein dürfte.

Die Preisspannung zwischen Zinnmetall und Zinnoxyd beträgt etwa Mk. 8.— pro 100 kg. Es geht das aus folgender Uebersicht hervor:

100 kg Zinn kosteten (London 6. I. 1910) Mk. 327.73
100 » Zinnoxyd » (Deutsch. Inlandpr. 6. I. 1910) Mk. 318—328.—

diese enthalten 78,8 kg Zinnmetall, welche Mk. 258.30 kosten, so dass sich die Herstellungskosten des Zinnoxydes und der Nutzen des Fabrikanten auf etwa Mk. 70.— berechnen; man wird zugeben müssen, dass diese Differenz eine nicht sehr beträchtliche ist und es dürfte daher ausgeschlosssn sein, dass der Preis des Zinnoxydes jemals wesentlich billiger werden könnte als jener des Zinnmetalls.

Bemerkt sei, dass alles Zinnoxyd für Emaillierzwecke aus metallischem Zinn hergestellt wird[2]). Wenn man nun behaupten würde, wie dies J. Grünwald tut, dass bei völligem oder teilweisem Ersatz des Zinnoxydes durch ein anderes Präparat der Preis des Zinnmetalls sofort sinke, um das Zinnoxyd konkurrenzfähig zu erhalten, so dürfte

---

[1]) Theorie u. Praxis der Blech- und Gussemailindustrie F. Stoll-Leipzig, 1908).

[2]) R. Vondracek, Sprechsaal (1908) 41. Jahrgang S. 259.

das doch nur unter der Voraussetzung der Fall sein, dass die für Herstellung des Zinnoxydes verwendeten Mengen Zinnmetall einen einigermassen nennenswerten Anteil der Weltproduktion an Zinn ausmachen.

Die Produktion an Zinn[1]) betrug aber:

1899	1900	1901	1902	1903	1904	1905
73800 t	80300 t	89200 t	91300 t	96500 t	98800 t	96600 t

1906	1907	1908
98800 t	97700 t	106500 t

und es betrug die des Zinnoxydes für Emaillierzwecke nur etwa 800 Tonnen pro Jahr. Das entspricht ca. 633 Tonnen Zinnmetall gleich ca. 0,6 % der Weltproduktion dieses Metalls. Man kann also wohl ernstlich nicht behaupten, dass der Zinnoxydhandel in irgend welcher nennenswerten Weise den Zinnmetallhandel beeinflusst, oder dass sich letzterer sogar nach einem eventuell nötig werdenden niedrigeren Preis des Zinnoxydes richten würde. Es ist das um so weniger zu erwarten, als das Zinnmetall eine steigende Verwendung erfährt, und in Anbetracht des geringen Vorkommens sein Preis im allgemeinen eine steigende Tendenz verrät.

Das Zirkonoxyd

Unter den Zirkonverbindungen, die für Emaillierzwecke in Betracht kommen, kann nur das Zirkonoxyd oder jene Verbindungen Bedeutung haben, welche beim Erhitzen auf Rotglut leicht und quantitativ in Oxyd übergeführt werden. Es scheidet also begreiflicher Weise das leichtflüchtige Chlorid und Oxychlorid, das Sulfat und Nitrat in Folge der Abgabe von Gasen etc. beim Glühen, ohne weiteres aus. Andererseits könnten recht wohl neben dem Oxyd auch das basi-

[1]) Nach: Statistische Zusammenstellungen über Blei, Kupfer, Zink, Zinn, etc. von der Metallgesellschaft, der Metallurgischen Ges. A. G. u. d. Berg- und Metallbank, Akt. Ges. Frankfurt a. M. 15. Jahrgang April 1909.

sche Carbonat und das Hydroxyd in Betracht kommen; indessen bietet deren Verwendung keinerlei Vorteile vor dem Oxyd. Anders und zwar günstiger können sich die Verhältnisse gestalten, wenn man Zirkonsalze verwendet, welche eine schwere flüchtige Säure enthalten. Es kommen hier hauptsächlich das Silikat, Borat, und Phosphat in Betracht. Untersuchungen unter Verwendung dieser Salze wurden ebenfalls durchgeführt, und wir werden darauf noch zurückkommen. Da alle diese Substanzen möglichst frei von färbenden Bestandteilen sein müssen, und insbesondere Eisenoxyd nicht vorhanden sein darf, das durch seine gelbfärbende Kraft störend wirken würde, so ist es klar, dass bei einer eventuellen Verwendung des Zirkonsilikates nicht der natürliche Zirkon selbst in Frage kommen kann, da er immer durch beträchtliche Mengen von Eisen verunreinigt ist, sondern dass man sich in diesem Falle nur eines künstlich hergestellten eisenfreien Körpers bedienen könnte. Das Zirkonphosphat und Borat findet sich in der Natur überhaupt nicht, und man ist deshalb bei deren Verwendung unter allen Umständen auf ein Fabrikationsprodukt angewiesen.

Der Hauptsache nach kann also nur das Zirkonoxyd und Borat in Frage kommen. Es soll deshalb nicht behauptet werden, dass möglicherweise das basische Carbonat in Zukunft nicht in Betracht gezogen werden könnte. Wenn man an die Verwendung des Ammoncarbonates in der Emailtechnik denkt und sich dabei erinnert, dass über die Wirkungsweise dieses leichtflüchtigen Salzes Theoretiker und Praktiker sich noch nicht einig sind, viele sogar dem Ammoncarbonat jede Wirkung gänzlich absprechen, so kann man die Ansicht nicht ganz von der Hand weisen, dass das Zirkoncarbonat doch nach einer Richtung hin wirkt. Es ist ganz wohl möglich, dass durch die bei der Erhitzung des Emailsatzes auftretende Kohlensäure aus dem Zirkoncarbonat eine stärkere Durchmischung der einzelnen Substanzen stattfindet, so dass ein Herabsinken der schwereren trübenden Bestandteile verhindert wird. Hierdurch könnte eine

gleichmässigere Trübung erzielt werden. Wir sind der Ansicht, und damit in Übereinstimmung mit R. Vondracek[1]), dass dem Ammoncarbonat eine solche Wirkung allerdings nicht zukommt, denn dieses Salz ist zweifelsohne längst vollständig verflüchtigt, noch lange bevor ein Schmelzen des Emailsatzes beginnt. Nur in einem im flüssigen Zustand befindlichen Emailglas könnte doch von einer Entmischung bezw. Verhinderung dieser Entmischung durch Gase die Rede sein. Das Ammoncarbonat verflüchtigt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur, während der Emailsatz erst bei etwa 600 Grad frühestens zu schmelzen beginnt. Anders werden möglicherweise die Verhältnisse beim basischen Zirkoncarbonat und eventuell auch beim Hydroxyd liegen. Diese Substanzen geben ihr Wasser und die Kohlensäure doch immerhin erst über 100 Grad ab, so dass man wenigstens mit einigem Recht von der oben erwähnten Wirkung sprechen könnte. Ähnliche Verhältnisse können auch bei anderen Salzen des Zirkons in Frage kommen, insbesondere beim Nitrat, mehr noch beim Sulfat und den basischen Phosphaten, welche das Wasser, bezw. das Säure-Radical auch erst bei höheren Temperaturen abgeben. Die Gasentwicklung fände also in einem Zeitpunkt statt, wo das Emailglas schon mehr oder weniger flüssig oder weich ist, und also einer Entmischung vorgebeugt werden könnte.

Recht viel Wahrscheinlichkeit dürfte diese Theorie allerdings auch nicht haben, denn bei dem Schmelzen der Emailbestandteile auf dem Blech entstehen ja immer — auch bei Abwesenheit von Ammoncarbonat etc. — an und für sich schon Gase genug, welche die erwähnte Wirkung hervorbringen müssten. Selbst wenn der im Glasofen vorgeschmolzene Satz noch so vollkommen geschmolzen war, so ist immer noch ein Freiwerden von Wasserdampf aus dem Kaolin oder Thon und eine nachträgliche Einwirkung der Kieselsäure auf Carbonate unter Entweichen von Kohlensäure vorhanden.

Wir möchten uns der Ansicht zuneigen, dass die Wir-

[1]) Sprechsaal, 42. Jahrgang (1909) S. 201.

kungsweise des Grundemails — wenigstens teilweise — darauf zurückzuführen ist, dass zu dessen Herstellung solche Substanzen vermieden werden, welche nach dem Schmelzprozess im Glasofen keinerlei Gase entwickelnde Substanzen enthalten. Darin dürfte wohl auch grossenteils die Ursache zu suchen sein, weshalb Zinnoxyd enthaltende Deckemailsätze nicht ohne weiteres d. h. ohne das Zwischenmittel des Grundemails direkt auf das Metall aufgeschmolzen werden können. Der Kohlenstoffgehalt des Eisens würde bei unmittelbarer Berührung mit Zinnoxyd zur Bildung von Kohlensäure Veranlassung geben, wobei sich metallisches Zinn ausscheiden müsste. Das metallische Eisen selbst schon ist vermutlich befähigt, eine solche Reduktion herbeizuführen.

Nach den exact durchgeführten Untersuchungen von M. Mayer und B. Havas[1]) kann man ja nicht mehr von einer die Zug- und Druckspannung zwischen Eisen und Deckemail aufnehmenden Wirkung des Grundemails sprechen. Die Untersuchungen der genannten Autoren haben einwandfrei das überraschende Ergebnis gezeitigt, dass die Ausdehnungscoëffizienten der drei in Frage kommenden Schichten nicht vom Eisen über Grundemail zum Deckemail fallen, sondern dass der Ausdehnungscoëffizient des Grundemails nicht unwesentlich höher ist als jener des Deckemails; es besteht also die abnehmende Reihenfolge; Eisen, Deckemail, Grundemail und man erkennt daraus die Haltlosigkeit der früher hierüber aufgestellten Theorien.

Ueber das Zirkonoxyd selbst in keramischer und emailtechnischer Hinsicht ist folgendes von Interesse: Es wird gewonnen aus natürlicher Zirkonerde und in neuerer Zeit aus einem australischen Mineral.

Die natürliche Roherde ist von einer hellbraunen bis graugrünen Beschaffenheit und kommt nur in feinst gepulvertem Zustande in den Handel. Über das Vorkommen sowie über die Zusammensetzung des Roherzes hat L. Weiss[2])

[1]) Sprechsaal Coburg 1909 No. 34 S. 407 und Chemiker-Ztg. 1909 No. 150.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 1909 S. 178—227.

eingehend berichtet. Der Vollständigkeit halber sei hier nur erwähnt, dass das Roherz durchschnittlich 83 % bis 86 % ZrO_2 enthält, und dass der Rest hauptsächlich aus Eisen und Kieselsäure nebst geringen Mengen Titan und Thonerde besteht.

Die chemische Fabrik Wesenfeld, Dicke & Co. in Barmen-R. stellt das Zirkonoxyd jetzt im Grossen her. Diese Fabrik liefert auch seit kurzem das Zirkonoxyd für Emaillier- und sonstige keramische und medizinische Zwecke. Bei der Verarbeitung des Erzes handelt es sich in erster Linie darum, das Eisen womöglich quantitativ zu entfernen. Geringe Mengen von Kieselsäure, Thonerde und Titan sind ohne Bedeutung, da ihnen keine färbende Wirkung zukommt. Übrigens ist das Handelsprodukt ungewöhnlich rein, wie aus folgender Analyse hervorgeht:

ZrO_2	99,91 %
TiO_2	0,04 %
Fe_2O_3	0,01 %
Al_2O_3	0,01 %
SiO_2	0,02 %
	100,09 %

Für diejenigen keramischen Zwecke, bei welchen es auf einen geringen Gehalt an Eisen etc. nicht ankommt, kann man auch ein anderes weniger reines Produkt, welches angeblich durch einfaches Auskochen des Roherzes mit Salzsäure gewonnen wird, verwerten. Es enthält über 90 % meist zirka 93 % Zirkonoxyd. Wir haben mit jeder dieser drei Sorten Versuche zur Emailherstellung sowohl im Laboratorium als auch im Betrieb gemacht und werden die damit gewonnenen Ergebnisse im Folgenden noch näher betrachten.

Die fabrikmässige Herstellung des reinen Zirkonoxydes geschieht nach zuverlässigen privaten Mitteilungen dadurch, dass das Roherz mit Natriumbisulfat aufgeschlossen wird und die wässerige Lösung nach der Neutralisierung mit schwefelsaurem Anilin gefällt wird. Bei richtiger Durchführung dieser Operation fällt das Zirkonoxyd völlig frei von Eisen aus und lässt sich gut abfiltrieren. Der Nieder-

schlag wird nach dem Trocknen in geeigneten Kesseln mit gespanntem Wasserdampf behandelt, wodurch das Anilin abdestilliert und das Zirkon im Rückstand bleibt. Das Anilin wird natürlich wieder zu neuen Fällungen benützt, und ebenso werden die mit dem Eisen in Lösung gegangenen Anteile in ähnlicher Weise zurückgewonnen.

Das Zirkonoxyd für Emaillierzwecke ist ein weisses Pulver, welches auch in der Hitze diese Farbe beibehält oder dabei höchstens schwach gelb wird. Es ist natürlich gänzlich geruch- und geschmacklos und für alle in der Praxis in Betracht kommenden Säuren vollständig unlöslich; konzentrierte Salzsäure greift es selbst in der Hitze nicht an. Heisse konzentrierte Schwefelsäure oder die sogenannte Aufschliessungsschwefelsäure (2 : 1) dagegen lösen es in geringem Masse. Die wässrige Flussäure bewirkt allmählich eine vollständige Lösung des Oxydes, wobei sich die der Kieselfluorwasserstoffsäure analog zusammengesetzte Zirkonfluorwasserstoffsäure bildet. Von schmelzendem Natrium- oder Kaliumbisulfat wird es nur bei Anwendung eines sehr bedeutenden Überschusses (etwa die 12- bis 15fache Menge) grossenteils aufgeschlossen. Schmelzendes Monokaliumfluorid löst es dagegen bei heller Rotglut rasch und vollkommen auf. Die in den Lehrbüchern enthaltene Angabe, dass Zirkonerde von schmelzenden Ätzalkalien und geschmolzener Soda leicht aufgeschlossen werde, ist unrichtig und trifft auch nicht für das Zirkonsilicat zu. Es bilden sich allerdings beträchtliche Mengen von Natriumzirkoniat, indessen wird dies nur äusserst schwer in Lösung gebracht. Das abgeschiedene Zirkonhydroxyd oder — wie manche Autoren glauben — das Natriummetazirkoniat ist in Mineralsäuren nur unvollkommen löslich und enthält natürlich auch den grössten Teil des Eisens. Die Trennung des Zirkons vom Eisen ist nächst der Aufschliessung die schwierigste hier in Betracht kommende Operation und es sei diesbezüglich auf die ausführlichen Untersuchungen von L. Weiss[1]) verwiesen. Von einem Überschuss an schmelzendem Borax

[1]) Zeitschrift für anorg. Chemie Bd. 65 (1909) S. 178—227.

wird rohe Zirkonerde nur bei sehr langer Einwirkung und Aufwendung sehr bedeutender Hitzegrade aufgeschlossen. Beispielweise gelang es nicht, Zirkonerde in einem Roessler'schen Gasgebläseofen klar in Lösung zu bringen, weil sich Zirkonborat bildet, welches sich im Überschuss des Borax äusserst schwer löst. In ganz kleinen Mengen z. B. in der Boraxperle findet bei der Temperatur der Lötrohrflamme allerdings eine vollkommene Auflösung statt In der Kälte scheidet sich indessen wieder der grösste Teil des Zirkons in Form eines Borates aus, weil dieses Salz nur in einem bedeutenden Überschuss von Borax und zwar nur in der Hitze löslich ist.

Ein besonderes Interesse in keramischer Hinsicht verdient der Schmelzpunkt des Zirkonoxydes. Es ist bekannt, dass es zu den allerschwerst schmelzbaren Körpern gehört, die wir kennen; selbst rohe Zirkonerde ist nur bei der Hitze des Acetylenknallgasgebläses zum Sintern zu bringen. Reines Zirkonoxyd schmilzt nur bei Anwendung des elektrischen Lichtbogens. Wir verweisen auf die Untersuchungen von R. Riecke[1]), und M. Simonis[2]), über diesen Gegenstand und auf die von L. Weiss und R. Lehmann[3]), welche unter anderem fanden, dass Stäbe aus reinem Zirkonoxyd in der Hitze eines elektromagnetischen Gebläses (600 Ampère) nur in etwa millimeterdicken Schichten geschmolzen werden können. Bei den hier auftretenden Hitzegraden, die mindestens 3500 Grad erreichen, findet eine geringe Verflüchtigung des Zirkonoxydes statt.

Die Wärmeleitungsfähigkeit des Zirkonoxydes, insbesondere des reinen eisen- und kieselsäurefreien, ist eine ungemein geringe. Gepresste Stäbe von 15 cm Länge konnte man stundenlang an dem einen Ende mit einer Bunsenflamme erhitzen, ohne dass am andern Ende eine fühlbare Temperaturerhöhung stattgefunden hätte.

Reines Zirkonoxyd besitzt schliesslich noch eine grosse Volumbeständigkeit.

[1]) Sprechsaal 1908 41. Jahrgang.

[2]) Sprechsaal 1908 41. Jahrgang S. 210.

[3]) Zeitschr. f. anorg Chem. 1909 S. 178—227.

Ist das Zirkonoxyd völlig frei von Alkalien, so stellt es ein weisses nicht durchscheinendes sehr voluminöses Pulver dar, welches scheinbar sehr weich ist. Indessen kann man seine Härte bezw. Korngrösse beeinflussen, entweder durch Spuren von Alkalien, welche es durchscheinend und fast glasglänzend machen, oder durch Anwendung einer sehr hohen Temperatur beim Glühen. Je mehr man diese steigert, um so dichter wird das Produkt. Diese Eigenschaften sind für Emaillierzwecke von grosser Wichtigkeit; man wünscht ja auch das Zinnoxyd in recht voluminöser Form, weil es dann natürlich stärker trübende Eigenschaften besitzt.

Eine weitere Eigenschaft von ausschlagender Bedeutung ist die ausserordentlich schwere Reduzierbarkeit des Zirkonoxydes. Wasserstoff greift es überhaupt nicht an, und selbst Aluminium und Magnesium reduziert es nur sehr unvollkommen. Der Kohlenstoff reagiert erst bei der Hitze des elektrischen Karbidofens mit dem Zirkonoxyd. Eisen vermag — insbesondere bei den in der Emailtechnik in Frage kommenden Temperaturen — keine Wirkung auszuüben. Die grosse Beständigkeit des Zirkonoxydes ist also ein ganz wesentliches Unterscheidungsmerkmal vom Zinnoxyd. Letzteres wird ja auch bekanntlich sehr leicht schon durch Wasserstoff reduziert und auch glühendes Eisen ist nicht ohne Einwirkung. Wenn wir schliesslich noch wiederholen, dass das Zirkonoxyd gänzlich ungiftig ist, und dass selbst lösliche Salze physiologisch unwirksam sind, so glauben wir eine ziemlich vollständige Charakteristik der Zirkonerde in keramischer Hinsicht gegeben zu haben.

Die ersten Emaillierungsversuche im Laboratorium ergaben bald, dass an einen blossen Austausch des Zinnoxyds durch Zirkonoxyd im Sinne des Patentes No. 189364 nicht gedacht werden konnte Es war also nötig, das abweichende Verhalten des Zirkonoxydes gegenüber all denjenigen Substanzen eingehend zu untersuchen, welche beim Email in Frage kommen.

Der Hauptsache nach ist das Email weiter nichts als ein Glas, welches durch besondere Zusätze in seinen Eigen-

schaften zweckentsprechend verändert wird. Diese Zusätze sind vor allem Feldspat, Kryolit, Thon (Kaolin) und Borax, während der eigentliche Glasfluss aus einem Silikat von Natrium und Kalk oder Thonerde besteht, weshalb man insbesondere Soda, Marmor, Feldspat und Quarz verwendet. Selbstverständlich sind diese Zusätze insbesondere der Borax, auch als glasbildende Bestandteile mitanzusehen. Auch die Soda ist bei der hier üblichen Menge wenigstens zum Teil wie der Borax als ein Mittel zu betrachten, welches den Schmelzpunkt des Glases beeinflusst.

Wollte man daher systematisch vorgehen, so war es praktisch, folgende Untersuchungen auszuführen:

1. Verhalten des Zirkonoxydes gegenüber den eigentlichen glasbildenden Substanzen.
2. Verhalten des Zirkonoxydes gegenüber den Zusatzmitteln im einzelnen und auch in Mischungen.
3. Verhalten des Zirkonoxydes in Emailglasflüssen.

1. Zirkongläser.

Die zu den Versuchen verwendeten Substanzen waren auch die in der Glasindustrie üblichen.

Es wurde technisch reine Soda und Borax, sehr reines Marmormehl, sowie Quarzsand von Hohenbocka verarbeitet. Der Quarzsand bestand aus 99,7 % SiO_2. Als bor- bezw. bleihaltige Substanzen kamen Borax resp. Mennige zur Verwendung.

Die meisten Versuche wurden mit roher Zirkonerde ausgeführt, welche folgende Zusammensetzung hatte:

ZrO_2	88,09 %
SiO_2	7,39 %
TiO_2	0,74 %
Fe_2O_3	3,78 %
	100,00 %

Es war also von vornherein gar nicht zu erwarten, dass die erzielten Schmelzflüsse farblos ausfielen, weil der Eisengehalt des Zirkonoxydes eine starke Färbung (grün) voraussehen liess. Nur in einigen wenigen Fällen kam chemisch reines ZrO_2 zur Anwendung.

Das Schmelzen der Glassätze geschah in hessischen Thontiegeln bester Qualität, welche man in einem Seger'schen Gasofen einsetzte. Bei einigen Versuchen verwendete man den elektrischen Transformatorenschmelzofen von Hellberger[1]).

Die Temperaturen wurden mit Hilfe des Fery'schen Pyrometers und der Segerkegel bestimmt.

Man konnte prinzipiell nach zweierlei Verfahren vorgehen und zwar:

1. dass man zu geschmolzenen Gläsern gewöhnlicher Zusammensetzung Zirkonoxyd zusetzte und somit in gewissem Sinne eine Auflösung des Zirkonoxydes in dem Schmelzfluss hervorbrachte.
2. dass man die glasbildenden Oxyde (Na_2O; CaO; PbO; SiO_2) teilweise oder ganz durch Zirkonoxyd zu substituieren versuchte.

Vom theoretischen Standpunkt aus mussten die unter 2. aufgeführten Methoden besonderes Interesse beanspruchen, weshalb sie auch zunächst durchgeführt wurden.

Der Versuch, in einem Glas normaler Zusammensetzung, nämlich

$$1\,Na_2O + 1\,CaO + 6\,SiO_2$$

das Alkali gänzlich in Wegfall kommen zu lassen und es völlig durch Zirkonoxyd zu ersetzen, führte, wie zu erwarten war, zu keinerlei Resultaten; die Masse ist nicht zum Schmelzen zu bringen und es lassen sich auch keine Einwirkungen der genannten Bestandteile (CaO; ZrO_2; SiO_2) aufeinander bei den in Frage kommenden verhältnismässig niedrigen Temperaturen konstatieren.

Anders ist es, wenn man im Normalglas die gesamte Menge des Kalkes durch Zirkonoxyd ersetzte; man erhält eine völlige Auflösung der Zirkonerde im Kieselsäure-Alkali-Fluss und eine Masse, welche vollkommen glasartige Eigenschaften hat.

Der dritte grundlegende Versuch, nämlich die Kieselsäure des Normalglases in Wegfall kommen zu lassen und

[1]) Elektrochem. Zeitschr. 1909 Heft I. u. III.

sie durch die chemisch ähnliche Zirkonerde zu ersetzen, führte zu dem Ergebnis, dass an einen derartigen vollständigen Ersatz nicht wohl zu denken ist. Denn die Natron-Kalk-Zirkonerde-Gemenge normaler Mischungsverhältnisse sind nur äusserst schwer in Fluss zu bringen, und es gelang nie, eine klare glasähnliche Masse zu erhalten, wenigstens nicht bei den Temperaturen, wie sie im Segerofen erzielt werden können. Die Zirkonerde hat eben im Gegensatz zur Kieselsäure viel zu wenig saure Eigenschaften, als dass sie durch den Kalk und insbesondere das Alkali zur Bildung von Salzen Veranlassung nehmen möchte. Es soll deshalb nicht behauptet werden und es scheint auch im Bereiche der Möglichkeit zu liegen, dass bei wesentlich höheren Temperaturen auch in diesem Falle eine Glasbildung zu erzielen ist. Da aber die hier ausgeführten Versuche der Hauptsache nach nur grundlegende Untersuchungen für die Verwendung des Zirkonoxydes zur Emailfabrikation darstellen sollten, wo so hohe Temperaturen gar nicht angewendet werden dürfen, so konnte diese Frage füglich unerledigt bleiben

Es bleibt aber immer noch auffällig, dass das Zirkonoxyd, welches doch chemisch ein wohl charakterisiertes Analogon zur Kieselsäure bildet, den stark basischen Kalk im Glas völlig ersetzen kann. Da es, wie gesagt, von dem Alkali allein nur ziemlich schwer angegriffen wird, so ist man zu der Annahme gezwungen, dass hier die Kieselsäure auf das Zirkonoxyd eine stark lösende Einwirkung ausübt. Im Hinblick auf das normale Vorkommen des Zirkons in Form des Silikates (Zirkon) ist diese Annahme einigermassen berechtigt. Daran ändert auch die Tatsache nichts, dass Gemenge von Kieselsäure und Zirkonerde in dem Äquivalentenverhältnis 1 : 1 bei Temperaturen bis etwa 1500 Grad noch nicht auf einander reagieren. Es ist sogar höchstwahrscheinlich — und darauf deuten einige anderweitig durchgeführte Versuche hin — dass diese beiden Oxyde selbst bei 2000 Grad noch nicht merklich aufeinander einwirken. Es zeigt damit das Zirkonoxyd gegenüber der Kieselsäure ein

Verhalten ganz so, wie es bei der ihm verwandten Titansäure der Fall ist; es sei auf das Vorkommen von Bergkristallen verwiesen, welche in ihrem Innern nicht selten durchsetzt sind von Rutilnadeln (TiO_2), eine Erscheinung, welche man sich doch wohl nur durch die gänzliche Unlöslichkeit des Titanoxydes im Quarz erklären kann. Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn gleichzeitig Alkalien vorhanden sind. Dann tritt, wie wir gesehen haben eine vollständige Auflösung des Zirkonoxydes ein. Zieht man in Erwägung, dass Zirkonoxyd von Ätznatron nur schwer, Kieselsäure aber davon ziemlich leicht aufgeschlossen wird, und dass diese in einem bedeutenden Überschuss vorhanden ist (1 Na_2O; 1 CaO; **6** SiO_2) so ist es wahrscheinlich, dass sich zunächst Natriumsilikat bildet und dass dieses dann die Zirkonerde im Schmelzfluss in Lösung bringt. Und in der Tat kann man auch im geschmolzenen Natriumsilikat ziemlich leicht Zirkonoxyd zur vollständigen Lösung bringen.

Bezüglich des Kalkersatzes durch Zirkonoxyd konnte man nicht ohne weiteres annehmen, dass 1 ZrO_2 äquivalent mit 2 CaO sei. Demgemäss wurde auch versucht, 1 Mol. CaO durch 1 Mol. ZrO_2 zu substituieren, wobei folgende Sätze erprobt wurden:

No.	Na_2O	CaO	ZrO_2	SiO_2	Substituirt
Normal	1	1	—	6	—
1	1	—	1	6	1 CaO durch 1 ZrO_2
2	1	—	0,5	6	1 CaO durch $^1/_2$ ZrO_2

bezw. die gleichen Sätze unter Verwendung von Pottasche statt Soda geschmolzen.

Die Gemische wurden bei etwa 1100°—1300° etwa 4 bis 5 Stunden im Fluss gehalten. Man bekam schliesslich schön eisengrün gefärbte Gläser, in welchen lediglich reichlich Schlieren und Blasen eingeschlossen waren. Auf eine

Entfernung derselben kam es uns nicht an. Die Masse hat vollkommene glasartige Eigenschaften, wird vom kochenden Wasser und verdünnter Säure nicht verändert, lässt sich blasen und zu Fäden ziehen ganz wie gewöhnliches Glas und zeigt beim Erstarren keinerlei Krystallisationsmerkmale. Selbst auch bei mehrmaligem Erhitzen und in der Glasbläserlampe bleibt die Masse richtig amorph. Es war somit der Beweis erbracht, dass ein geschmolzenes Gemenge von Alkali-Zirkonoxyd-Kieselsäure ein richtiges Glas darstellt und dass zu seiner Bildung Kalk vollkommen überflüssig ist.

Weitere nach dieser Richtung hin unternommene Versuche, bei welchen ein anderes Normalglas

$$6\,Na_2O;\ 3\,CaO;\ 24\,SiO_2;\ (=2:1:8)\ ^{1})$$

zu Grunde gelegt wurde und bei welchem auf einen teilweisen Ersatz des Kalkes und des Alkalis hingearbeitet wurde, ergaben bei den Mischungsverhältnissen:

No	Na_2O	CaO	SiO_2	ZrO_2	Substituirt
Normal	6	3	24	—	—
3	6	1	24	2	$^2/_3$ CaO durch ZrO_2
4	4	3	24	2	$^2/_3$ Na_2O durch ZrO_2
5	6	3	24	4 [2])	ZrO_2 im Überschuss

folgende Resultate:

No. 3 lieferte ein klares Glas und schmolz verhältnismässig leicht.

No. 4 bildete ein klares Glas, konnte aber nur schwer in Fluss gebracht werden.

No. 5 war sehr schwer schmelzbar und blieb trüb.

---

[1]) Vergl. Ost, Lehrb. der chem. Technologie 1907 S. 264 u. 265 Glassätze für Fenster- und Flaschenglas No. 2.

[2]) circa 25 %;

In dem Glassatze

$7\ Na_2O;\ 7\ CaO;\ 42\ SiO_2\ (=1:1:6)$

wurde folgende Substitution ausgeführt:

No.	Na_2O	CaO	SiO_2	ZrO_2	Substituirt
Normal	7	7	42	—	—
6	7	6	42	1	$^1/_7$ Ca O durch ZrO_2

Das Glas floss nach vierstündigem Erhitzen auf etwa 1200° vollständig klar, da reines Zirkonoxyd verwendet wurde, farblos und liess sich in normaler Weise bearbeiten.

Man erkennt wieder deutlich die glasbildende Eigenschaft der Zirkonerde, wenn sie Kalk ersetzen soll (No. 3), ferner aber auch, dass ein Normalglas (No. 5) beträchtliche Mengen von Zirkonerde noch aufzulösen vermag, und dass bei einem teilweisen Ersatz des Natrons durch Zirkonoxyd (No 4) doch immerhin noch glasähnliche Körper erhalten werden. Allerdings sind diese offenbar in Folge mangelnden Alkaligehaltes nur schwer schmelzbar und zähflüssig. Sie können daher nicht leicht blasenfrei gewonnen werden.

Vom emailtechnischen Standpunkt aus war es nun sehr interessant, zu untersuchen, bis zu welchem Grade ein normales Natron-Kalk-Kieselsäure-Glas (1:1:6) reines Zirkonoxyd aufzulösen vermag. Bei einer Temperatur von 950 bis 1000 Grad ergab sich, dass das genannte Normalglas bei einem Zusatz von 5—10 % Zirkonoxyd noch klar blieb, während bei 20 % Zirkonoxyd eine vollständige Trübung verursacht wurde. Bei etwa 15 % Zirkonoxyd-Zusatz beginnt die Trübung Zinnoxyd dagegen ist weniger leicht löslich in diesem Glas: 5 % davon werden klar gelöst, während 10 % nicht mehr vollkommen aufgenommen werden.

Da Borverbindungen sowohl für die Herstellung des Emails in grossen Mengen verwendet werden als auch an der Zusammensetzung des Emailglases einen wesentlichen Anteil haben, so sollte weiterhin das Verhalten des Zirkon-

oxydes in Borsilicatgläsern untersucht werden. Man legte das Normalglas

$$5{,}5\ Na_2O;\ 3{,}2\ CaO;\ 22\ SiO_2;\ 1\ B_2O_3$$

zu Grunde und untersuchte folgende Mischungen:

No.	Na_2O	CaO	SiO_2	BrO_3	ZrO_2	Substituirt
Normal	5,5	3,2	22	1	—	—
7	5,5	—	22	1	3,2	Gesamte Menge CaO durch ZrO_2
8	5,5	2	22	1	1,2	ca. $^1/_3$ CaO durch ZrO_2
9	4,5	—	22	1	4,2	ca. $^1/_3$ CaO + $^1/_3 Na_2O$ durch ZrO_2

Die Versuche wurden unter Verwendung von reinem Zirkonoxyd ausgeführt.

No. 9 lieferte ein richtiges, leichtschmelzbares Glas, in welchem Zirkonoxyd gut aufgenommen wurde.

No. 7 konnte nicht zum Schmelzen gebracht werden.

No. 8 ergab eine stark getrübte Schmelze.

Man kann daraus schliessen, dass durch die Anwesenheit der Borsäure die Aufnahmefähigkeit für grössere Mengen Zirkonoxyd stark beeinträchtigt wird, bezw. dass beim Erkalten eines klaren Schmelzflusses wieder ein grosser Teil des Zirkonoxydes ausgeschieden wird. Wir werden darauf noch weiter zurückkommen.

Setzt man gleichzeitig dem Glassatz noch Bleioxyd zu, so wird die Schmelzbarkeit, wie zu erwarten ist, wesentlich erniedrigt, und man erhält Gläser, welche selbst bei ziemlich hohem Zirkonoxydgehalt (bis zu 20%) klar bleiben. Es ist also das Bleioxyd bei gleichzeitiger Anwesenheit von Borsäure ein Mittel, um die Trübung zu verhindern und es folgt daraus, dass bleiborhaltige Gläser nicht wohl durch Zirkonoxyd getrübt werden können. In Anbetracht der Giftigkeit des Bleies will man ja in der Emailindustrie — und auch vom gesundheitlichen Standpunkte aus — von Bleiverbindungen nichts wissen.

Folgende Substitutionen wurden in einem Flintglase ausgeführt:

No.	K_2O	PbO	SiO_2	ZrO_2	Substituirt
Normalglas	1	4,5	6,6	—	—
10	1	4,5	3,3	3,3	$^1/_2$ SiO_2 durch ZrO_2
11	1	4,5	6,6	1	ca. $^1/_5$ PbO durch ZrO_2

No. 10 lieferte einen undurchsichtigen gelbbraunen Schmelzfluss von emailartigem Aussehen. Die Bruchfläche liess reduziertes Blei erkennen, welches stellenweise sogar in blanken Körnern auftrat, was auf reduzierende Ofengase schliessen lässt. Die Schmelze erreicht bei 1100° einen hohen Grad von Flüssigkeit. Verdünnte Salzsäure zersetzt die Schmelze, die sich mit einer weissen Schicht ($PbCl_2$) sofort überzieht. Im Verlaufe weniger Stunden ist das ganze nur noch eine stark aufgeblähte schwammige Masse.

No. 11. Es war eine wesentlich höhere Temperatur erforderlich, um das Glas einigermassen zu läutern. Dieses war stark glänzend, grün gefärbt und schlecht durchgeschmolzen.

Die normale Zusammensetzung eines Natron-Kalk-Blei-Borosilicates wurde in folgender Weise verändert:

No.	Na_2O	CaO	PbO	ZrO_2	BrO_3	SiO_2	Substituirt
Normal	11,27	9,37	5,70	—	1	58,04	—
12	11,27	—	5,70	9,37	1	58,04	ges. Menge CaO durch ZrO_2
13	11,27	3,53	5,70	5,84	1	58,04	ca. $^2/_3$ CaO durch ZrO_2
14	8,6	—	3,92	13,60	1	58,04	ges. Menge CaO, ca. $^1/_3$ Na_2O, ca. $^1/_3$ PbO } dch. ZrO_2

No. 12 ist leicht schmelzbar. Das erhaltene Glas wird jedoch steinig. Die Zirkonerde ist nicht vollständig aufgenommen.

No. 13 ist leicht schmelzbar, glänzend und gut blasenfrei zu erhalten.

No. 14 ist ebenfalls leicht schmelzbar. Das Glas ist in der Hitze farblos, trübt sich aber beim Erkalten durch Ausscheidung von Zirkonerde.

2. Zinnersatz durch Zirkon in gebräuchlichen Emailsätzen.

Die bisherigen Versuche hatten also ergeben, dass Zirkonoxyd sowohl selbst als Glasbildner auftreten kann (indem es den Kalk ersetzt) als auch, dass es von verschiedenen Glasschmelzen (Natron-, Kalk-, Silicat- und Borsilicatglas) gelöst wird. Da nun in dem deutschen Reichspatent No. 189364 ein Verfahren geschützt ist, in welchem ohne weiteres, das Zinnoxyd durch dieselbe Menge Zirkonoxyd zu ersetzen empfohlen wird, so war die Ansicht nahe gelegt, dass im technischen Emailsatz die ausser den bisher genannten Bestandteilen noch vorhandenen Substanzen (Kryolith, Feldspat, Kaolin, Flusspat) der Auflösung des Zirkonoxydes entgegenwirkten und somit trotzdem eine Trübung zuliessen.

Deshalb wurde zunächst eine Reihe von Versuchen unternommen, um in Emailsätzen, wie sie in der Technik gebräuchlich sind, das Zinnoxyd durch Zirkonoxyd zu ersetzen.

Das oben erwähnte Patent gibt also an, dass man in einem solchen Emailsatz lediglich das Zinnoxyd durch dieselbe Menge Zirkonoxyd (und zwar etwa 5—10 % berechnet auf den Glassatz) zu ersetzen braucht, um bei sonst gleicher Arbeitsweise eine ebenso starke Weisstrübung zu erhalten wie mit Zinnoxyd. Es wurde zur Kontrolle dieser Behauptung in folgender Weise verfahren:

Das Schmelzen des Emailsatzes wurde in hessischen Tiegeln vorgenommen, die in einem Roessler'schen Gas-

gebläseofen erhitzt wurden. Den resultierenden Schmelzfluss liess man durch eine Öffnung im Boden des Tiegels ablaufen. Zum Zwecke der Granulation wurde das Gemenge in Wasser aufgenommen. Das Mahlen geschah in Porzellankugelmühlen und das Auftragen der Mischung erfolgte durch Tauchen geeignet geformter Bleche, welche wir, bereits mit Grundemail überzogen, von der Amberger Fabrik erhielten. Nach dem Trocknen wurde das Einbrennen in einem grossen Gasmuffelofen vorgenommen, der so eingerichtet war, dass man den Brenn- bezw. Schmelzprozess gut beobachten konnte.

Die zu den Versuchen verwendeten Substanzen wurden uns von der Amberger Emailfabrik geliefert Es wurde Emailliersoda, Grönländischer Kryolith, krystallisierter gemahlener Borax, Quarz von Hohenbocka, norwegischer Feldspat, Kalisalpeter und Ton von Sennewitz bei Halle verarbeitet.

Die Silicate hatten folgende Zusammensetzung:

	Feldspat	Ton	Quarz
SiO_2	64,3 %	64,9%	99,7 %
Al_2O_3	19,4 »	23,8 »	—
Fe_2O_3	0,14 »	0,8 »	—
MgO	0,35 »	0,5 »	—
K_2O	12,9 »	1,4 »	—
Na_2O	2,1 »		—
H_2O	0,6 »	8,4 »	0,3

Der Grundemailsatz, der bei sämtlichen Versuchen beibehalten wurde, bestand aus:

Borax	80 gr	230,8 gr : 195 gr nach dem Schmelzen.
Feldspat	60 »	
Quarz	50 »	
Soda	17 »	
Salpeter	9 »	
Flusspat	8 »	
Marmormehl	5 »	
Nickeloxyd	0,6 »	
Mangandioxyd	0,6 »	
Kobaltoxyd	0,6 »	
Quarz	10 %	der Schmelze auf der Mühle beigemischt.
Ton	10 %	

Die Deckemailsätze, in denen das Zinnoxyd durch dieselbe Menge Zirkonoxyd ersetzt wurde, waren folgende:

I[1])

Feldspat	37,5 gr	
Quarz	10,5 »	
Borax	18 »	
Kryolith	12 »	
Salpeter	0,7 »	
Zinnoxyd	8 %	auf der Mühle der Schmelze beigemischt.
Ton	7 %	

[1]) Nach Ph. Eyer Sprechsaal Coburg No. 15 S. 221.

II [1])

Feldspat	45 gr
Borax	40 »
Zinnoxyd	17 »
Soda	10 »
Salpeter	5 »
Flusspat	5 »
Kryolith	2 »
Quarz	1,6 »
Ton	7 %

} auf der Mühle mit der Schmelze vermischt.

III [2])

Feldspat	30 gr
Quarz	22,5 »
Borax	13,5 »
Kryolith	12,0 »
Soda	2,5 »
Salpeter	2,5 »
Ton	7 %
Zinnoxyd	10 %

} auf derMühle zugemischt.

Es sind dies in der Praxis bewährte Sätze, die durchschnittlich bei 800° eingebrannt werden. Ferner kamen

[1]) Nach »Emaillier-Meister« S. 79.
[2]) Nach »Emaillier-Meister» S. 65.

in Anwendung die meisten Deckemailsätze der Amberger Fabrik. Indessen vermögen wir aus begreiflichen Gründen die Zusammensetzung derselben nicht anzugeben.

Die Versuche wurden nicht allein im Laboratorium, sondern auch im Amberger Betrieb in grösserem Masstabe ausgeführt. Zunächst kamen rohe Zirkonerde (eisenhaltig) zur Anwendung. Man erhielt ein ziemlich stark gelbgefärbtes Email von lebhaftem Glanz. Indessen war die Trübung bei allen angewandten Sätzen, obgleich das Zinnoxyd durch ebenso grosse Mengen Zirkonoxyd ersetzt worden war, nur eine recht schwache. Zudem war die gelbe Farbe unschön. Bei der nächsten Reihe von Versuchen wollte man dem letzterwähnten Übelstand dadurch steuern, dass man mit Salzsäure ausgekochte Zirkonerde anwandte, deren Gehalt etwa 93 % ZrO_2 und 1,5 % Fe_2O_3 betrug.

Die nunmehr erzielten Emaillien waren wesentlich schwächer gefärbt und zeigten eine Nuance etwa wie Elfenbein, ein Ton, der nicht unschön aussah. Was nun die Trübung anbelangt, so war keine Verstärkung eingetreten; es zeigte sich vielmehr jetzt infolge der helleren Färbung des Emails, dass die Deckkraft nur eine ganz minimale war. Verwendete man — bei einer weiteren Reihe von Versuchen — ganz reines und eisenfreies Zirkonoxyd, so erkannte man, nachdem jetzt die Gelbfärbung gänzlich verschwunden war, nur eine äusserst schwache Weisstrübung. Infolge der nunmehrigen Durchsichtigkeit des Deckemails schien das blaue Grundemail stark durch, und die Glasuren hatten ein graublaues Aussehen. Stets war aber der Glanz des Emails ein sehr lebhafter, jedenfalls besser, als wenn man den gleichen zinnhaltigen Satz verwendet hätte.

Mit dieser Erkenntnis kommt man aber zu dem Schluss, dass das deutsche Reichspatent No. 189 364 offenbar auf einer unrichtigen Grundlage beruht. Die Resultate lassen erkennen, dass die oben erwähnte Vermutung über die Wirkungsweise des Kryolith, Feldspat, Ton etc. etc. tatsächlich nicht zutrifft, sondern dass vielmehr die Auflösung des Zirkonoxydes durch die erwähnten Substanzen bei der ge-

bräuchlichen Arbeitsweise nicht verhindert wird; das Zirkonoxyd löst sich also in diesen untersuchten Emailsätzen auf, wie wir das durch die Versuche über Zirkongläser nachgewiesen haben.

Wollte man also der Lösung dieses Problems trotzdem noch weiterhin nähertreten, so war es unerlässlich, auch das Verhalten der sonstigen Emailbestandteile gegenüber dem Zirkonoxyd zu studieren.

Über diese Versuche soll im nächsten Abschnitt berichtet werden.

Zunächst wollte man wenigstens noch untersuchen, ob es nicht gelingt, bei Anwendung von grösseren Zusätzen an Zirkonoxyd eine brauchbare Trübung zu erzeugen. Hierbei musste man sich natürlich von vorneherein bewusst sein, dass derartige hochprozentige Zirkonemaillien wohl kaum mehr wirtschaftliche Vorteile mit sich bringen würden. Demzufolge wurden die unten angeführten Sätze mit steigenden Mengen Zirkonoxyd hergestellt und geprüft, doch können diese Versuche aus den oben erwähnten Gründen nur theoretisches Interesse beanspruchen.

Es wurden dabei zweierlei Emailsätze zugrundegelegt, nämlich der von Ph. Eyer angegebene[1]), sowie der »Weiss-Weiss«-Satz, welcher in dem bekannten Rezeptbuch der »Emailliermeister« angegeben ist. Da diese beiden Sätze auch für die allermeisten anderen Versuche als Grundlage dienen, so wollen wir sie der Kürze halber in Zukunft mit Ey. bezw. Em. bezeichnen. Die Sätze sind die auf S. 29—30 angegebenen, wobei zu beachten ist, dass im I. Falle das Zinnoxyd auf der Mühle zugegeben, im II. Falle dagegen das Zinnoxyd direkt mit der Masse verschmolzen wird. Die Substanzen der Schmelze wurden in Grammen angegeben, während die auf die Mühle zugegebenen Mengen in Prozenten berechnet auf den Glassatz mit Berücksichtigung des Abbrandes ausgedrückt wurden. Der Zirkonoxyd-Zusatz wurde variirt zwischen 8 und 20 % bezw. zwischen 18 und 24 % (der Prozentgehalt bezieht sich auf die Schmelze

[1]) Sprechsaal Coburg No. 15 S. 221.

unter Berücksichtigung des Abbrandes). Die Mischungsverhältnisse gehen aus folgenden Tabellen hervor:

Ey.-Satz.

Zusammensetzung									Schmelzbarkeit	Emaill.-fähigkt.	Glanz	Trübg.
No.	Feldspat	Borax	Kryolith	Quarz	Salpeter	ZrO_2 a. d. Mühle	Ton					
1.	37,5	18	12	10,5	0,7	8%	7%		Der Schmelzpunkt der Deckglasur erhöht sich mit steigendem ZrO_2-Gehalt	Gleichmässig geschmolzene Glasuren	hoher Glanz	sehr schwach
2.	37,5	18	12	10,5	0,7	12%	7%					schwach
3.	37,5	18	12	10,5	0,7	16%	7%					genügend
4.	37,5	18	12	10,5	0,7	18%	7%					vollständig
5.	37,5	18	12	10,5	0,7	20%	7%			Rissebildung	ohne Glanz	weiss-weiss

Em.-Satz.

Zusammensetzung										Schm.-bark.	Emaill.-fähigkt	Glanz	Trübg.	ZrO_2 Schm.
No.	Feldsp.	Borax	Soda	Flussp.	Salp.	Kryol.	Quarz	ZrO_2	Ton a. d. Mühle					
6	45	40	10	5	5	2	1,6	17	7%	Schmelzpunkt erhöht sich langsam mit steigendem ZrO_2-Gehalt	gleichmässig geschmolzene Glasuren	hoher Glanz	sehr schwach	18%
7.	45	40	10	5	5	2	1,6	25	7%				schwach	26%
8.	45	40	10	5	5	2	1,6	34	7%				genügend	36%
9.	45	40	10	5	5	2	1,6	40	7%				weiss-weiss	42%
10.	45	40	10	5	5	2	1,6	42	7%		Rissebildung	ohne Glanz	weiss-weiss	44%

Die erhaltenen Resultate sind gleich mit in die Tabelle aufgenommen worden, und es befinden sich darin

Angaben über Schmelzbarkeit, Emaillierfähigkeit, Glanz und Trübung. Die Angaben beziehen sich jeweils auf die fertige zweimal aufgetragene Glasur. Der Ey-Satz ist kalkfrei, der Em-Satz enthält beträchtliche Mengen Flusspat. War die weiter oben aufgestellte Theorie über Funktionen des Flusspates im Email richtig, so durfte der flusspathaltige Em-Satz durch Zirkonoxyd auch nicht stärker getrübt werden, als der kalkfreie Ey-Satz. Wie man sieht, ist das tatsächlich der Fall, ja man erkennt sogar, dass zur Erreichung einer Trübung noch grössere Mengen Zirkonoxyd nötig sind. Der Grund hierfür ist jedenfalls in dem Umstand zu suchen, dass im Falle des Em-Satzes eine Verschmelzung des Zirkonoxydes im Glasofen verlangt wird, während beim Ey-Satz das Zirkonoxyd erst auf der Mühle dem Schmelzprodukt beigemischt, also erst einem fertigen Glas zugesetzt wird. Es ist einleuchtend, dass im ersten Falle das Zirkonoxyd stärker an der Glasbildung sich beteiligen kann, da es andauernd mit den Glasbestandteilen verschmolzen wird. Beim Ey-Satz dagegen kann die Einwirkung des Zirkonoxydes auf den fertigen Schmelzfluss nur während der kurzen Dauer des Emaillierschmelzprozesses erfolgen. Ferner geht daraus hervor, dass der Flusspat sich tatsächlich an der Glasbildung selbst nicht oder nur wenig beteiligt, dass er also, wie früher ausgesprochen, mehr als Füllmittel zu betrachten ist. Seine Anwesenheit nimmt also den Glasbestandteilen im Glasofen nichts oder nur wenig an lösender Kraft gegenüber dem Zirkonoxyd.

Bezüglich der trübenden Wirkung geht aus den Resultaten hervor, dass man etwa doppelt soviel Zirkonoxyd benötigt als Zinnoxyd. Der Ey-Satz verlangt 8 % Zinnoxyd und besitzt erst bei 16 bis 18 % die gleichstarke Trübung wie das Zinnemail. Der Em-Satz benötigt 18 % Zinnoxyd, und man erreicht mit ihm erst durch Zusatz von etwa 42 % Zirkonoxyd die dem Zinnemail entsprechende Deckkraft.

Wenn man nun das Zirkonoxyd schon an der Glasbildung beteiligte (im Sinne des Em-Satzes) so konnte man

ein Emailglas erwarten, welches weiteren Zirkonoxydmengen gegenüber in Bezug auf deren Löslichkeit schon bis zu einem gewissen Grade abgesättigt war. Es liess sich ausserdem voraussehen, dass dann die zur Erzielung von brauchbaren Trübungen benötigten Zirkonoxydquantitäten zwar grössere sein würden als bei dem Ey-Satz, aber doch nicht jene Höhen erreichen würden, wie sie der Em-Satz erfordert. Man musste dann also einen Teil des Zirkonoxydes mit dem Glassatze verschmelzen (Em) und den Rest erst auf der Mühle zugeben (Ey). Es wurden folgende Verhältnisse ausprobiert:

Ey.-Satz.

Zusammensetzung														
No	Feldspat	Borax	Kryol.	Quarz	Salp.	ZrO_2 Z Sch	ZrO_2 a. d. M.	Ton a. d M	Schmelzbarkeit	Emaillierfähigk.	Glanz	Trübg.	ZrO_2-Geh. b. a. Schm.
11.	37,5	18	12	10,5	0,7	3	8%	7%	D. Sch. P. erniedrigt sich wenig mit steig. ZrO_2 Geh. i. d. Schmelze.	Risse bldg.	—	sehr schwach	13%
12.	37,5	18	12	10,5	0,7	6	8%	7%		Blasenbldg.	—	schwach	18%
13.	37.5	18	12	10,5	0,7	3	12%	7%		gleichmässig gschm Glasur	hoher Glanz	genügend	18%
14.	37,5	18	12	10,5	0,7	6	12%	7%				weiss	22%
15.	37,5	18	12	10,5	0,7	6	16%	7%		unvollk. schmlzb.	kein Glanz	weiss-weiss	26%

Em.-Satz.

Zusammensetzung														
No.	Feldsp.	Borax	Soda	Flussp.	Salp.	Kryol.	Quarz	ZrO_2 i. d. Sch	ZrO_2 a. d. M.	Ton a. d. M.	Schmelzbarkeit	Emaillierfähigk.	Glanz	Trübg.	ZrO_2 Geh.
16.	45	40	10	5	5	2	1,6	17	10%	7%	Der Sch.-Pkt. erhöht sich mit steig. Zugabe des ZrO_2 zur Mühle.	Haarrisse und Blasenbildung	—	sehr schwach	28%
17.	45	40	10	5	5	2	1,6	17	12%	7%			—	schwach	30%
18.	45	40	10	5	5	2	1,6	17	15%	7%			—	genügend	33%
19.	45	40	10	5	5	2	1,6	17	25%	7%			—	vollständig	43%
20	45	40	10	5	5	2	1,6	17	30%	7%			—	weiss-weiss	48%

Die Resultate liessen deutlich die Richtigkeit unserer Erwartungen erkennen; denn man erzielte in der Tat recht gute Trübungen mit solchen Mengen Zirkonoxyd, welche in ihrem Prozentgehalt in der Mitte stehen zwischen den zum Ey-Satz und Em-Satz benötigten Zirkonquantitäten.

Man erreichte auf diese Weise noch einen besonderen nicht zu unterschätzenden Vorteil, welcher darin bestand, dass nunmehr die Emaillien (wenigstens einige) einen Schmelzpunkt besassen, welcher ihre technische Anwendung zuliess. Die früheren Versuche No. 1—6 hatten nämlich gezeigt, dass mit steigendem Zirkongehalt der Schmelzpunkt ebenfalls ansteigt. Er ist schon zu hoch, wenn noch alles Zirkonoxyd aufgelöst wurde, also noch keine Trübung vorhanden war. Bei einem brauchbaren richtig trübenden Zirkonoxyd-Gehalt liegt also der Schmelzpunkt so hoch, dass das Grundemail, welches bei einer Temperatur von 900 Grad eingebrannt wird, schon früher wegschmilzt und infolgedessen keine gleichmässig glänzende Deckemailleschicht erzielt werden kann.

Im Gegensatz hierzu sind die unter No. 14—15 erwähnten Emaillien bei einer niedrigeren Temperatur als die Grundglasuren schmelzbar. Sie zeichnen sich ausserdem durch einen besonders lebhaften, schönen Glanz aus und sind in chemischer und physikalischer Beziehung sehr wiederstandsfähig (siehe hierzu die darauf bezüglichen Untersuchungen S. 49).

3. Verhalten des Zirkonoxydes gegenüber Borax, Kryolith, Flusspat, Kieselsäure, Feldspat und Thon.

a) Die Flussmittel: Borax, Kryolith und Soda.

Der Borax stellt neben dem eigentlichen Glasbildner wohl den wichtigsten Bestandteil des Emails dar. Es gibt eine ganze Menge bewährter Emailsätze, welche frei sind von den Erdalkalien, dagegen findet sich Borax wohl in jedem dieser Rezepte. Wir haben gesehen, dass das Zirkon und das Zinn aber die Rolle des Kalkes übernehmen können; andererseits enthält aber auch jedes Email Thonerdever-

bindungen, insbesondere Feldspat und Kaolin (Thon). Es ist also höchst wahrscheinlich, dass die Grundlage des Emails ein Zwischending darstellt zwischen einem leicht schmelzbaren Borglas und dem Porzellan. In der Tat sind seine Eigenschaften im grossen und ganzen auch zwischen jenen der genannten Produkte. Man wird deshalb erwarten dürfen, dass diejenigen Emaillien, welche einen sehr hohen Gehalt an Thon und Feldspat enthalten, sich in ihren Eigenschaften mehr dem Porzellan nähern und dass ihre Schmelzbarkeit eine geringere ist. Andererseits werden durch Vermehrung des Kalk-, Alkalien- und Borgehaltes mehr glasähnliche Eigenschaften dominieren und man erzielt einen niedrigeren Schmelzpunkt. Der Borax und die Soda sind es also hauptsächlich, welche die Schmelzbarkeit herabdrücken. In gleicher oder ähnlicher Weise dürfte der leicht schmelzbare und sehr alkalihaltige Kryolith wirken. Er enthält an und für sich schon beträchtliche Mengen des Flussmittels (NaFl) und gibt bei seiner Zersetzung im Schmelzfluss noch weiterhin Veranlassung zur Bildung von Fluornatrium, welches ein vorzügliches Lösungsmittel für die meisten anderen in Frage kommenden Bestandteile darstellt.

Meyer und Havas[1]) haben in jüngster Zeit gefunden — entgegen der Ansicht vieler Praktiker —, dass das Fluor in sehr grossen Mengen im geschmolzenen fertigen Email erhalten bleibt, und es ist wahrscheinlich geworden, dass die trübende Wirkung des Kryoliths auf einer Bildung von Aluminiumoxyd beruht. Der verhältnissmässig geringe Thonerdegehalt des Kryoliths bietet u. E. nur im beschränkten Masse ein Gegengewicht gegen die Leichtschmelzbarkeit bezw. Schmelzpunkt erniedrigende Wirkung des Fluornatriums. Dabei ist natürlich anzunehmen, dass der nicht zersetzte Kryolith als solcher selbst ein gutes Flussmittel darstellt, dass aber bei andauernder Erhitzung und dadurch bewirkter Abspaltung von Aluminiumoxyd seine den Schmelzpunkt erniedrigende Wirkung in gleichem Masse zurückgeht und er somit selbst als energisches Trübungsmittel in Betracht kommt. Der

[1]) (Chemiker Ztg. 1909, No. 83/84).

Flussspat wirkt infolge seines verhältnismässig hohen Schmelzpunktes nicht in dem Masse schmelzpunkterniedrigend, wie die vorher genannten Substanzen. Ausserdem ist er wesentlich schwerer zersetzbar als Kryolith, und er dürfte wohl der Hauptsache nach mehr als Füllmittel und glanzliefernde Substanz dienen.

Was nun das Verhalten des Borax allein dem Zirkonoxyd gegenüber anbelangt, so ist zunächst die sehr wichtige Tatsache zu erwähnen, dass er im geschmolzenen Zustande ziemlich beträchtliche Mengen von Zirkonoxyd aufzulösen vermag. Sättigt man ihn in der Hitze damit, so trübt sich das erhaltene Boraxglas in der Kälte von selbst, weil ein Zirkonborat auskrystallisiert. Dieser Eigenschaft wurde schon weiter vorne Erwähnung getan. Schneider (Privatmitteilung) hat diese Eigenschaft schon früher beobachtet. Mit Zirkonoxyd nicht übersättigtes Boraxglas bleibt in der Kälte klar.

Es ist auch gar nicht gleichgültig, in welcher Weise die Auflösung bewirkt wird; schmilzt man nämlich ein Gemenge von Borax und Zirkonoxyd in einem Platintiegel in der Weise ein, dass man die Erhitzung vom Boden des Tiegels aus vornimmt, so erhält man nicht schwer übersättigte in der Hitze klare Lösungen. Richtet man dagegen eine Gebläseflamme von oben herab auf die Schmelze, also direkt in den Tiegel hinein, so findet zwar auch eine Lösung statt, aber es bildet sich sehr rasch eine unlösliche Trübung. Durch gleichzeitige vermehrte Einwirkung von Wasserdampf, welchen man der Gebläseflamme zuführt, wird diese Trübung verstärkt, und sie kann noch mehr gesteigert werden, wenn man gleichzeitig Säuredämpfe auf den Schmelzfluss hinbläst, oder diese sogar durch den Schmelzfluss hindurchpresst. Offenbar findet durch den Wasserdampf oder die Salzsäuredämpfe eine Zersetzung des Zirkonborates statt und zwar in der Weise, dass sich Borsäure verflüchtet unter Hinterlassung eines ganz unlöslichen vielleicht basischen Zirkonborates. Durch Anwendung dieses Mittels kann man die lösende Kraft des Borax ganz be-

trächtlich herabdrücken und es hat sich gezeigt, dass die Aufschliessung der rohen Zirkonerde mit Borax, wozu seine lösende Wirkung recht verlockend erscheinen möchte, in etwas grösserem Masstabe nicht zu bewerkstelligen ist, weil eine vollständige Abhaltung der stark wasserdampfhaltigen Flammengase auf einfache Weise nicht durchführbar ist.

Der Kryolith vermag Zirkonoxyd nicht aufzulösen. Wenn man in einen Schmelzfluss dieses Doppelfluorites Zirkonoxyd einträgt, so gelingt es selbst bei andauerndem Erhitzen auf der Gebläseflamme und bei häufigem Umrühren nicht, eine Auflösung herbeizuführen. Wir werden sehen, in welcher Weise wir im späteren Verlauf dieser Untersuchungen von jener Eigenschaft vorteilhaft Gebrauch machen konnten.

Erwähnt sei nur noch, dass der Kryolith selbst sich sehr leicht in geschmolzenem Borax auflöst und dadurch, d. h. beim Schmelzen des zirkonoxydhaltigen Emailsatzes die Zirkonoxyd lösende Kraft des Borax sozusagen neutralisiert.

Der Flussspat verhält sich ähnlich wie der Kryolith.

b) Kieselsäure, Feldspat und Ton.

Wir haben schon früher erwähnt, dass selbst bei hohen Temperaturen diese beiden Körper allein nicht miteinander reagieren, dass aber durch gleichzeitige Anwesenheit von Aetzalkalien in Folge Bildung von Natriumsilicat eine Auflösung des Zirkonoxyds bewirkt wird. Es ist daran lediglich die Bildung eines Alkalisilicates schuld und nicht, wie man vielleicht annehmen könnte, das Vorhandensein der geschmolzenen Soda, welche die Moleküle SiO_2 und ZrO_2 einander näher bringt. Denn wenn man die mech. Gemenge von 1 SiO_2 — 1 ZrO_2 beispielsweise in geschmolzenes Kochsalz einträgt, so findet keinerlei Reaction dieser beiden Körper aufeinander statt. Es bildet sich, wie man unter dem Mikroskop deutlich wahrnehmen kann, auch nicht eine Spur von Zirkon ($ZiSiO_4$), der durch seine charakteristische Krystallform auf den ersten Blick erkennbar sein müsste. Laugt man bei dem obigen Versuch das Kochsalz nach dem Schmelzprozess aus und versucht, den Rückstand in Kryolith zu lösen, so findet keinerlei Aufnahme statt,

während hingegen das Zirkonsilicat ($ZiSiO_4$) davon ziemlich leicht gelöst wird.

Feldspat und Kaolin sind, wie man erwarten kann, ohne Einwirkung auf Zirkonoxyd.

Versuche über technisches Zirkonemail.

Wir haben gesehen, dass es insbesondere der Borax ist, welcher das Zirkonoxyd auflöst, gleichgiltig, ob dabei der Emailsatz Flusspat enthält oder nicht, während der Quarz nur in Form seiner Alkaliverbindung, der Feldspat und Kaolin aber gar nicht lösen. Es war deshalb naheliegend, dass man bei weiteren Versuchen zunächst an eine Vermehrung dieser letztgenannten Bestandteile dachte, wodurch ohne weiteres der Boraxgehalt prozentual sich erniedrigte. Hiezu kam noch, dass die Alkalizirkonsilikatgläser recht beständig sind und die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen war, dass bei gesteigertem Gehalt an Feldspat, Ton etc. von diesen eine trübende Mitwirkung erwartet werden konnte, oder aber, dass durch deren Vermehrung die Löslichkeit des Zirkonoxydes infolge Absättigung des Borax (durch Felspat, Thon und Kieselsäure) in so starker Weise vermindert würde, dass auch mit geringeren Zirkonoxyd-Mengen genügende Trübungen erzeugt werden könnten.

Es wurden daher folgende Versuche ausgeführt:

Ey.-Satz.

Zusammensetzung												Schmelzbarkeit	Emaillierfähigk.	Glanz	Trbg
No.	Feldsp.	Borax	Kryol.	Quarz i. d. Sch.	Quarz a d. M.	Salpet.	ZrO_2 i. d. Sch	ZrO_2 a. d. M.	Ton i. d. Sch	Ton a. d M					
21.	40	18	12	10,5	—	0,7	—	12%	—	7%		Schmelzpunkt der Deckglasuren liegt über dem der Grundglasuren	Die Glasuren springen ab und bilden Risse	sehr schwach	besser als bei den entspr. Sätzen ohne die betr Erhöhg.
22.	42	18	12	10,5	—	0,7	—	12%	—	7%			Glasur steht nicht lässt sich nicht glchm. einbrennen.		
23.	37,5	18	12	15	—	0,7	—	12%	—	7%					
24.	37,5	18	12	12	—	0,7	—	12%	—	7%					
25	37,5	18	12	10,5	5%	0,7	—	6%	—	7%					
26.	37,5	18	12	10,5	—	0,7	—	12%	2	4%					
27.	37,5	18	12	10,5	—	0,7	—	12%	2	5%					
28.	37,5	18	12	10,5	—	0,7	—	12%	2	7%					

Die gewonnenen Resultate zeigten die Richtigkeit unserer Annahme. Indessen wird der Schmelzpunkt zu stark erhöht, als dass diese Sätze techn. brauchbar wären.

Man hatte nur zwei Mittel diesem Übelstand zu begegnen und zwar erstens durch Erhöhung des Soda und zweitens durch Erhöhung des Kryolithgehaltes. Damit konnte man sogar eine weitere Erniedrigung des schädigenden Boraxgehaltes erreichen. Wie zu erwarten war, erfuhr durch diesen vermehrten Sodazusatz die Alkalität eine wesentliche Steigerung und das erhaltene Email war dementsprechend auch nicht mehr sehr wiederstandsfähig gegen Säuren und bildete ein äusserst sprödes Produkt.

Ey.-Satz.

Zusammensetzung										Schmelzbarkeit	Emaillierfähigkeit	Trübung
No.	Feldsp.	Borax	Soda	Kryol.	Quarz	Salpet.	ZrO_2 i. d. S	ZrO_2 a. d. M.	Ton a. d. M.			
29.	37,5	—	18	12	10,5	0,7	—	14%	7%	Zähflüssige Schmelzen	Spröde Produkte, die abspringen	weiss
30.	37,5	—	36	12	10,5	0,7	4	8%	7%			
31.	37,5	10	8	12	10,5	0,7	—	14%	7%			
32.	37,5	10	16	12	10,5	0,7	4	8%	7%			

Em.-Satz.

Zusammensetzung										Schmelzbarkeit	Emaillierfähigkeit	Trübung
No.	Feldsp.	Borax	Soda	Kryol.	Flussp.	Salpet.	Quarz	ZrO_2 a. d. M.	Ton a. d. M.			
33.	45	—	50	2	5	5	1,6	14%	7%	Zähflüssige Schmelzen	Spröde Produkte	weiss
34.	45	30	20	2	5	5	1,6	14%	7%			

Die Anwendung eines grösseren Zusatzes an Kryolith liess erwarten, dass man den gerügten Nachteil vermeiden

könnte; dazu kam noch, dass der Kryolith selbst Zirkonoxyd nicht im mindesten aufzulösen vermag. Das Zirkonoxyd wurde bei diesen Versuchen nur auf die Mühle zugegeben. Es wurden folgende Gemenge erprobt:

Ey-Satz.

Zusammensetzung												
No.	Feldspat	Borax	Kryol.	Quarz	Salpet.	ZrO_2 a. d. M.	Ton a. d. M.	Schmelzbarkeit	Emaill.-fähigk.	Glanz	Trübung
35.	37,5	18	14	10,5	0,7	8%	7%	Der Schmelzpunkt wird mit steigendem Kryolith-Gehalt niedriger	Gleichmässig geschmolzene Glasuren	Sehr hoher Glanz	sehr schwach
36.	37,5	18	18	10,5	0,7	8%	7%				schwach
37.	37,5	18	21	10,5	0,7	8%	7%				ungenügend
38.	37,5	18	21	10,5	0,7	12%	7%				genügend
39.	37,5	18	21	10,5	0,7	14%	7%				weiss-weiss
40.	37,5	18	21	10,5	0,7	—	7%	sehr nied. Schm.Pkt.		mäss. Glanz	schwach weiss

Em.-Satz.

Zusammensetzung												
No.	Feldsp.	Borax	Soda	Flussp.	Salpet.	Kryol.	Quarz	ZrO_2 i. d. S.	Ton a. d. M.	Schmelzbarkeit	Emaillierfähigkt.	Glanz	Trübung
41.	45	40	10	5	5	4	1,6	25	7%	Schmelzpunkt wird mit zunehmendem Kryolit erniedrigt.	Gleichm. geschm. Glasuren	hoher Glanz	schwach
42.	45	40	10	5	5	6	1,6	25	7%				schwach
43.	45	40	10	5	5	8	1,6	25	7%				genügend
44.	45	40	10	5	5	8	1,6	28	7%				genügend
45.	45	40	10	5	5	10	1,6	28	7%				weiss
46.	45	40	10	5	5	10	1,6	30	7%		Spröde Produkte	matt	weiss-weiss
47.	45	40	10	5	5	12	1,6	25	7%				weiss-weiss

Fassen wir die Ergebnisse der bisherigen Versuche kurz zusammen; so ergibt sich also:

1. Zusatz von Zirkonoxyd auf der Mühle spart an Zirkonoxyd und liefert ein gutes glänzendes Email, jedoch von ziemlich hohem Schmelzpunkt.
2. Zirkonoxyd, dem Glasfluss selbst einverleibt, trübt schwach und liefert ein Email von richtigem Schmelzpunkt und ziemlicher Widerstandsfähigkeit.
3. Gibt man Zirkonoxyd sowohl zur Schmelze als auch auf die Mühle zu, so hat man einen mittelgrossen Zirkonoxydverbrauch und erhält ein Email von richtigem nicht zu niedrigem Schmelzpunkt, grossem Glanz und höchster Widerstandsfähigkeit.
4. Ein vermehrter Kryolithgehalt verstärkt ganz allgemein die Trübung und gestattet, mit dem Zirkonoxydzusatz herabzugehen. Er bedeutet also eine Ersparnis an Zirkonoxyd. Die damit erhaltenen Emallien besitzen aber eine schlechte Emaillierfähigkeit und geringen Glanz insbesondere dann, wenn der Kryolith erst mit dem Zirkonoxyd auf der Mühle zugegeben wird.

Daraus lässt sich nun schliessen, dass man die günstigsten Resultate erwarten durfte, wenn man das Zirkonoxyd sowohl dem Glanzsatze, als auch auf der Mühle zugab und den Kryolithgehalt des Emailsatzes steigerte.

Die nach dieser Richtung hin unternommenen Versuche ergaben die Richtigkeit dieser Ableitung. Es wurden folgende Sätze verwendet:

Ey.-Satz.

Zusammensetzung														
No.	Feldsp.	Borax	Kryol.	Quarz	Salpet.	ZrO_2 i. d. S.	ZrO_2 a. d. M.	Ton a. d. M.	Schmelzbarkeit	Emaillierfähigk.	Glanz	Trübg.	% ZrO_2
52.	37,5	18	21	10,5	0,7	—	2	7%	niedrig. Schm. P.	gleichm. geschmolzene Glasuren	mäss. Glanz	sehr schwach	3%
53.	37,5	18	21	10,5	0,7	8%	2	7%	gegenüber dem Grundemail richtiger Schmelzpunkt		hoher Glanz	weiss	11%
54.	37,5	18	21	10,5	0,7	8%	4	7%				weiss-weiss	15%
55.	37,5	18	21	10,5	0,7	8%	6	7%				weiss-weiss	15%
56.	37,5	18	21	10,5	0,7	8%	8	7%				weiss-weiss	17%
57.	37,5	18	21	10,5	0,7	8%	10	7%	Zu hoher Schm. P.		matt	weiss-weiss	19%

Dieselben Ergebnisse erreichte man mit einem anderen Satze:

Zusammensetzung													
No.	Feldsp.	Quarz	Salpet.	Borax	Soda	Kryol.	ZrO_2 i. d. S.	ZrO_2 a. d. M.	Ton a. d. M.	Ton a. d. M.	Schmelzbarkeit	Glanz	Trübg.	Emaillierfähigk.
Normal-Satz [1]	30	22,5	2,5	13,5	2,5	12	—	—	8%	7%				
58.	30	22,5	2,5	13,5	2,5	21	6	8%	—	7%	gleichmässig geschmolz. Glasuren	hoher Glanz	weiss-weiss	

Man erkennt aus den Tabellen, dass die Deckkraft schon mit 10 % Zirkonoxyd eine recht gute ist, und dass sie bei 12—14 % sogar ausserordentlich kräftig wird.

Gemische von Zinnoxyd und Zirkonoxyd ergaben ebenfalls gute Emaillien:

---

[1]) Siehe S. 30. No. III.

Ey.-Satz.

Zusammensetzung														
No	Feldsp.	Borax	Kryol.	Quarz	Salpet.	ZrO_2 i.d S.	ZrO_2 a.d. M.	SuO_2 i.d S.	SuO_2 a.d. M	Ton a. d. M.	Schmelzbarkeit	Emaillierfähigkt.	Glanz	Trübung
59.	37,5	18	12	10,5	0,7	—	10%	—	4%	7%	normal. Schm. P.	gleichm. geschm. Glasur	hoher Glanz	weiss-weiss
60.	37,5	18	12	10.5	0,7	—	8%	—	2%	7%	Schm. P. zu hoch	Glasur bildet Risse	hoher Glanz	schwach
61	37,5	18	12	10,5	0,7	6	—	—	8%	7%	normal. Schm. P.	gleichm. geschm. Glasur	hoher Glanz	weiss-weiss
62.	37,5	18	12	10,5	0,7	9	—	—	8%	7%	normal. Schm. P.	gleichm. geschm. Glasur	hoher Glanz	weiss-weiss
63.	37,5	18	12	10,5	0,7	12	—	—	8%	7%	Schm. P. zu hoch	Rissebildung	matt	weiss-weiss

Verwendung von Zirkonerdeverbindungen als Trübungsmittel.

Durch den Zusatz des Zirkonoxyds zum Glasfluss hatte man erreicht, dass die Widerstandsfähigkeit der Sätze eine grössere geworden war; es geht dies aus den Bestimmungen der durch Kochen mit Essigsäure herausgelösten Substanzmengen hervor, worüber in einem späteren Abschnitt noch ausführlich die Rede sein wird. Fernerhin war dadurch erreicht worden, dass die zur Erzielung eines bestimmten Trübungseffektes benötigten Mengen an Zirkonerde auf einen normalen Wert herabgedrückt werden konnten. Die Emaillien besassen fast immer einen lebhaften Glanz und befriedigten in Bezug auf Haltbarkeit recht wohl. Indessen war der Farbenton der auf Blaugrund aufgetragenen Zirkonemaillien gegenüber den Zinnemaillien deutlich ins Graue spielend, ein Unterschied, der allerdings nur dann deutlich zum Ausdruck kam, wenn man einen unmittelbaren Vergleich durch Gegenüberstellung mit Zinnemaillien vornahm. Dieser Mangel ist indessen nicht im eigentlichen

Sinne auf Zirkonoxyd zurückzuführen, denn man erkennt bei genauerem Zusehen sehr deutlich, dass die Zirkonoxydpartikelchen vollkommen weiss erhalten bleiben und es scheint lediglich ein Durchschimmern des Grundes vorzuliegen. Verwendet man nämlich eine Schmelze, die zu lange im Glasofen war und dadurch zu stark verglast wurde, so kann man ziemlich deutlich das Durchscheinen des Grundes beobachten und mit leichter Mühe feststellen, dass in dem Glasfluss eine grosse Zahl einzelner weisser Körnchen enthalten ist. Man konstatiert also gegenüber dem Zinnoxyd insoferne einen Unterschied, als man mit Zirkonoxyd eine punktförmige Trübung erhält, während die mit Zinnoxyd getrübte Glasur eine milchige, ununterbrochene flächenartige Trübung darstellt. Dieser Unterschied ist offenbar auf folgende Momente zurückzuführen:

Das Zinnoxyd ist voluminöser und weicher wie das Zirkonoxyd. Daraus folgt aber weiterhin, dass beim Mahlen des Emailsatzes das Zinnoxyd durch seine Weicheit befähigt ist, die einzelnen Partikelchen mehr oder weniger mit einander zu verbinden und förmlich zu umhüllen, während das harte und kleine Zirkonoxydteilchen einer derartigen bindenden Wirkung nicht fähig ist. Die Richtigkeit dieser Ansicht erkennt man sogleich, wenn man zu einem und demselben Satz in einem Falle Zinnoxyd, im anderen Falle aber eine gleichgrosse Menge Zirkonoxyd zusetzt: der zinnoxyd-haltige Satz steht wesentlich besser als der zirkonoxyd-haltige.

Diese Ergebnisse haben sich erst gezeigt, nachdem eine grössere Anzahl von vergleichenden Versuchen im Amberger Betrieb ausgeführt worden waren. Es ist einleuchtend, dass nur in einem Grossbetrieb, also bei Verwendung von grossen Muffeln derartige Unterschiede deutlich zum Ausdruck kommen im Gegensatz zu den Laboratoriumsversuchen, welche wohl kaum die Anwendung gleichmässiger Hitzegrade in den kleinen Muffeln gestatten. Der schwankende Gasdruck, der veränderliche Kaminzug und die durch Öffnen der Muffeln verursachten Störungen sind natürlich

als die Ursache dieser Erscheinungen aufzufassen. Hier können nur Versuche mit technischen Öfen, also im Grossbetrieb eine Entscheidung herbeiführen. Gerade diese erwähnten Versuche hatten also ergeben, dass es bei Verwendung von Zirkonoxyd wünschenswert ist, diesen Körper in einer recht voluminösen Form und von möglichst weicher Beschaffenheit einzuführen. Die Herstellung solch voluminösen Zirkonoxydes ist nun in letzter Zeit im technischen Betrieb gelungen; es stellt ein ungemein zartes, rein weisses, weiches Pulver vor, dessen Volumen fast doppelt so gross ist, als das sonst im Handel käufliche reine Oxyd. Die Ursache dieser Erscheinung liegt einesteils in der Darstellungsmethode desselben, vor allem aber in der grossen Reinheit. Die Firma Wesenfeld, Dicke & Co., Barmen — R. gibt hierüber — erklärlicherweise — keine näheren Auskünfte.

Die in jüngster Zeit mit diesem voluminösen Oxyd, das noch voluminöser als Zinnoxyd ist, angestellten Versuche ergaben bis zu einem gewissen Grade die Richtigkeit der oben ausgesprochenen Vermutungen. Die mit dem neuen Oxyd hergestellten Emaillien zeigten nunmehr eine völlig gleichmässige Trübung. Indessen machte sich leider wieder ein Umstand geltend, der für dieses Oxyd nicht empfehlend ist, nämlich die Tatsache, dass es infolge seines äusserst feinen Kornes etwas leichter gelöst wird als das gröbere, sodass es nicht in so ausgiebiger Weise trübt als das Oxyd von gröberem Korne. Diese Erscheinung tritt freilich bei den im Vorhergehenden beschriebenen Sätzen nur in geringen Masse zu Tage, jedoch ist er recht auffällig bei den gewöhnlichen technischen Emaillien, man benötigt bei diesen Sätzen bis zu 20 % Zirkonoxyd, um eine tadellose Trübung zu erreichen. Mit unseren Sätzen kamen wir mit ca. 12 % Zirkonoxyd ganz gut aus. Es war deshalb empfehlenswert auch noch andere Zirkonverbindungen in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen, und zwar solche, welche vom Emailglas wenig gelöst werden. Solche Substanzen kann man aber leicht herstellen. Vor

allem kommt dabei das Phosphat und das Borat in Betracht. Das Silicat kommt nicht in Frage, weil ihm nur sehr geringe trübende Wirkung zukommt. Dagegen konnte erwartet werden, dass die ersteren die oben geforderten Eigenschaften besitzen würden.

Versuche, welche diesmal lediglich aus den oben erwähnten Gründen im Amberger Betrieb angestellt wurden, ergaben, dass sich das Borat des Zirkons in vorzüglicher Weise eignet. Man erreicht durch die Verwendung dieser Verbindung Trübungen, welche viel gleichmässiger ausfallen, als man sie mit dem Zirkonoxyd erhalten kann. Dabei hat man zugleich den Vorteil, mit geringeren Mengen des Trübungsmittels auszukommen. Der Grund hierfür ist offenbar darin zu suchen, dass durch die Einführung des Zirkons in Form einer schwer schmelzbaren äusserst beständigen Verbindung die auflösende Wirkung des Emailglases verringert wird, sodass also das zugesetzte Trübungsmittel in seiner Gesamtheit seiner Wirkung zugeführt wird oder doch nur geringe Mengen davon in Lösung gehen. Die Borsäure schützt also gleichsam das Zirkon vor stärkerer Auflösung im Glasfluss und es genügt, diesem jene Mengen zuzusetzen, welche das Glas widerstandsfähig machen. Da zudem diese Verbindung bei hoher Temperatur und unter dem Einfluss reduzierender Substanzen (C, Fe, Generatorgase) nicht verändert werden, so können sie auch — wie uns einige vorläufige Versuche zeigten — wahrscheinlich zur Herstellung von Email ohne Grundmasse verwendet werden. Wir werden darauf an späterer Stelle noch zurückkommen.

Was nun das Zirkonborat im Speziellen anbelangt, so ist bei dessen Verwendung zu beachten, dass der Glassatz eine entsprechend geringere Menge Borsäure enthalten soll. Handelt es sich nun darum, einen für Zirkonoxyd passenden Satz für Zirkonborat zu gebrauchen, so ist es eventuell nötig, den Boraxgehalt in äquivalenten Mengen zu erniedrigen, wenn verlangt wird, dass der neue Satz den gleichen Schmelzpunkt besitzen soll, muss man

den Soda- resp. Alkaligehalt im gleichen Verhältnis erniedrigen.

Das Zirkonborat wird nach einem patentierten Verfahren hergestellt, welches im Übrigen geheim gehalten wird. Man kann es auch im Emailfluss selbst erzeugen, doch empfiehlt es sich gleich von dem fertigen Borat auszugehen resp. dieses direkt dem Emaillesatz auf der Mühle zuzusetzen. Es eignet sich nicht jedes nächstbeste Zirkonborat hiezu, sondern es muss in besonderer Weise bei der Fabrikation vorpräpariert sein.

Was nun das Zirkonphosphat anbelangt, so konnten mit diesem Trübungen überhaupt nicht erreicht werden. Man erhielt lediglich helle bis graue Glasuren, welche meist gar nicht getrübt waren und die den Blaugrund stark durchschimmern liessen. Man muss also von seiner Verwendung absehen.

Vergleichende Untersuchungen von Zirkon- und Zinnemaillien.

Zur Beurteilung von Email auf Brauchbarkeit dienen sogenannte Kochproben, das sind Erhitzungen mit kochendem und brennendem Fett und mit Wasser und hierauf erfolgende plötzliche Abkühlungen. Die Säurebeständigkeit wird dadurch bestimmt, dass man diejenigen Substanzmengen, welche beim Kochen von verdünnter 4%iger Essigsäure aus den zu untersuchenden Emailgefässen gelöst werden, zur Wägung bringt.

Die Kochproben wurden in der Weise vorgenommen, dass man Wasser in den zu untersuchenden Gefässen eindampfte bis zur Trockene und hierauf die Emailgeschirre durch Aufspritzen von kaltem Wasser plötzlich abkühlte. Fast alle Zirkonemailglasuren, hauptsächlich die unter Nr. 52—56 angegebenen, welche auch in den weiter unten angegebenen Untersuchungen eine gute Säurebeständigkeit zeigten, erwiesen sich hierbei als widerstandsfähig; sie hielten auch alle eine Wiederholung dieser Prozedur aus,

indessen sprangen die meisten beim drittmaligen gleichartigen Versuch. Beste Sorten gewöhnlichen Emails halten auch fast nie eine dreimalige Wiederholung dieses Versuches aus ohne auszuspringen. Die Zirkonemaillien sind ihnen also sicher gleichwertig. Die Löslichkeitsbestimmung des Emails bezw. die Bestimmung seiner Widerstandsfähigkeit gegen Säuren wird nach H. Stockmeier[1]) in der Weise ausgeführt, dass das zu untersuchende Emailgefäss auf eine durch eine Bunsenflamme erhitzte Asbestplatte gestellt wird. Stockmeier empfahl früher, die Essigsäurelösung in einer Platinschale einzudampfen und den bei 120° getrockneten Rückstand zur Wägung zu bringen. Dabei bestimmt man natürlich die dem Email entzogenen Substanzen — wenigstens zum Teil — in Form von Acetaten und erhält somit ein Resultat, welches die gelösten Oxyde mit dem Essigsäure-Rest belastet Aus diesem Grunde empfahl späterhin Stockmeier (private Mitteilung) den Rückstand auf dem Gebläse zu glühen und ihn erst dann zur Wägung zu bringen. So erhaltene Resultate entsprechen natürlich ziemlich genau den wirklich gelösten Mengen. Es macht sich allerdings dabei der Übelstand bemerkbar, dass die Glührückstände sehr stark hygroskopisch sind; man muss daher möglichst rasch wägen.

Zur Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen wurde 4%ige Essigsäure verwendet; sie gab keinen Glührückstand. Stets wurden 100 ccm von dieser Säure eine halbe Stunde lang in der obenerwähnten Weise in dem Emailgefäss gekocht. Zur Erzielung vergleichbarer Werte ist es unseres Erachtens nötig, nicht nur die Menge der Säure (100 ccm) bei der Berechnung der Resultate zu berücksichtigen, sondern es kommt auch auf die Form der Gefässe, d. h. auf die benetzte Oberfläche an. Stockmeier gibt nur die im Liter gelösten Substanzmengen an. Wir halten es für rich-

[1]) Die von Edw. Orton, Jr. (Columb.-Ohio) in den Trans. of the Amer. Ceram. Soc. 1909, Bd. XI, S. 320—341 angegebenen Untersuchungsmethoden von Emaillien schienen uns nicht genau genug, weshalb wir sie nicht ausführten.

tiger, diejenige Menge gelöster Körper zu bestimmen, welche von der Flächeneinheit (qcm) weggelöst werden, wobei man im übrigen verfährt, wie oben angegeben. Zu diesem Zwecke aber ist es nötig, die benetzte Oberfläche auch während des halbstündigen Kochens möglichst konstant zu halten, also Verdampfverluste zu vermeiden. Man erreicht das in einfacher Weise dadurch, dass man das betreffende Emailgefäss mit einer Glasschale bedeckt, in welche andauernd kaltes Wasser hineinläuft. Natürlich kann man ebenso gut dazu Eis verwenden. Dadurch wird erreicht, dass die Concentration der Essigsäure ziemlich konstant bleibt.

Zu den Untersuchungen wurden teils sogenannte photographische Entwicklungsschalen, teils cylindrische Gefässe verwendet. Zur Beurteilung der Resultate bezüglich der Brauchbarkeit der Zirkonemaillien war es nötig, auch Zinnemaillien verschiedener Fabriken in gleicher Weise zu untersuchen. Es wurden Email-Geschirre von den Emailfabriken Gebr. Baumann (Amberg) Ullrich (Annweiler) und Fabrikate aus Weissenheim und Köln geprüft. (Andere Emaillien von bekannter Herkunft konnten trotz eifriger Bemühungen in München nicht aufgetrieben werden.)

Von den Zirkonemaillien kamen nur diejenigen zur Untersuchung, welche auch sonst als brauchbar erkannt wurden. Von den Zinnemaillien wurden nur die besten Sorten, also keine Ausschussware, verwendet. Es dürfte sich empfehlen, an dieser Stelle nochmals die Zusammensetzung der untersuchten Emaillien in übersichtlicher Weise anzuführen, weil dadurch Vergleiche erleichtert werden.

Zusammensetzung													
No.	Feldspat	Quarz	Flussspat	Borax	Soda	Kryol.	Salpet	ZrO_2 i. d. Sch.	ZrO_2 a. d. M.	SnO_2 i. d. Sch.	SnO_2 a. d. M.	Ton a. d. M.
4.	37,5	10,5	—	18	—	12	0,7	—	18%	—	—	7%
14.	37,5	10,5	—	18	—	12	0,7	6	12%	—	—	7%
40.	37,5	10,5	—	18	—	21	0,7	—	—	—	—	7%
52.	37,5	10,5	—	18	—	21	0,7	2	—	—	—	7%
53.	37,5	10,5	—	18	—	21	0,7	2	8%	—	—	7%
55.	37,5	10,5	—	18	—	21	0,7	6	8%	—	—	7%
57.	37,5	10,5	—	18	—	21	0,7	10	8%	—	—	7%
59.	37,5	10,5	—	18	—	12	0,7	—	16%	—	4%	7%
61.	37,5	10,5	—	18	—	12	0,7	6	—	—	8%	7%
62.	37,5	10,5	—	18	—	12	0,7	9	—	—	8%	7%
63.	37,5	10,5	—	18	—	12	0,7	12	—	—	8%	7%
8	45	1,6	5	40	10	2	5	34	—	—	—	7%
—	30	22,5	—	13,5	2,5	12	2,5	—	18%	—	—	7%
58.	30	22,5	—	13,5	2,5	21	2,5	6	8%	—	—	7%
Eyer-Satz	37,5	10,5	—	18	—	12	0,7	—	—	—	8%	7%

Untersuchte Glasuren	Art des untersuchten Gefässes	Grösse der benetzten Fläche	Glührückstände der ersten Auskochung	
			pro 100 ccm 4% Essigs.	pro cm
Baumann (Amberg)	Cylindr. Topf	138,4 qcm	0,0187	0,0001351
Ullrich (Maikammer)	» »	141,30 »	0,0428	0,0003029
Weissenheimer Fabrik	» »	121,9 »	0,0081	0,0000645
Eyer-Satz	photographische Entwicklungsschale	143,2 »	0,0226	0,0001578
Cölner Fabrikate	Cylindr. Topf	151,7 »	0,0227	0,0001497
No. 4	photographische Entwicklungsschale	143,2 »	0,0264	0,0001844
14	» »	132,2 »	0,0145	0,0001100
40	Cylindr. Topf	120,9 »	0,0362	0,0002994
52	» »	120,9 »	0,0306	0,0002531
53	» »	120,9 »	0,0231	0,0001911
55	» »	120,9 »	0,0190	0,0001572
57	» »	120,9 »	0,0210	0,0001737
59	photographische Entwicklungsschale	140,7 »	0,0171	0,0001216
61	Cylindr. Topf	120,9 »	0,0190	0,0001572
62	» »	120,9 »	0,0180	0,0001489
63	» »	120,9 »	0,0166	0,0001374
8	photographische Entwicklungsschale	143,2 »	0,0350	0,0002446
—	Cylindr. Topf	120,9 »	0,0187	0,0001546
58	» »	120,9 »	0,0176	0,0001455

Die Glührückstände der zweiten Auskochung mit 4 %iger Essigsäure ergaben mit Ausnahme des Satzes Nr. 40, das überhaupt kein ZrO_2 und No. 52, das nur ca. 3 % ZrO_2 enthält, bedeutend geringere Rückstände, die wir hier nicht näher berücksichtigt haben.

Die Zirkonemailglasuren sind also für eine praktische Verwertung geeignet.

Der Glanz hatte nach der Auskochung in fast allen Fällen mit Ausnahme des Satzes Nr. 14, der jedoch ca. 22 % ZrO_2 enthält, an Stärke etwas verloren.

Die Analyse der Rückstände ergaben:

Aluminium
Kieselsäure
Natrium
Kalium
Bor
Zirkon } in ganz geringen Spuren.

Die in der Tabelle zusammengestellten Resultate der Glührückstände unserer Zirkonemailglasuren zeigen folgende interessante Ergebnisse:

Die Säurebeständigkeit des Zirkonemails wächst mit Zunahme des Zirkonoxydes in der Schmelze. Um diese Tatsache instruktiver machen zu können, wurde der Satz No. 40 ohne Zirkonoxyd verschmolzen und emailliert. Er hat gegenüber den folgenden Sätzen die weitaus geringste Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, was aus dem Rückstand (0,0002994) hervorgeht. Der Satz No. 52 enthält ca. 3% Zirkonoxyd. Seine Säurebeständigkeit ist bereits etwas grösser: Der Glührückstand beträgt 0,0002531. Die Sätze 53, 55, 57 enthalten je 8 % ZrO_2 auf der Mühle. Sie sind ausserdem so angeordnet, dass der Gehalt an Zirkonoxyd in der Schmelze steigt. Die Folge ist, dass der Glührückstand im Satz No. 55, welcher 6 gr Zirkonoxyd in der Schmelze enthält, gegenüber Satz No. 53, bei dem nur 4 gr Zirkonoxyd in dem Schmelzfluss vorhanden sind, von 0,0 001 911 auf 0,0 001 572 fällt. Bei Satz Nr. 57 wird die Säurebeständigkeit scheinbar merkwürdigerweise wieder ge-

ringer (0,0001 737). Der Grund hiefür ist jedoch sehr leicht erklärlich. Die Mischung enthält einen zu grossen Prozentsatz Zirkonoxyd. Dadurch wird der Schmelzpunkt der Glasuren so bedeutend erhöht, dass das Email nicht mehr zu gleichmässigem Schmelzen zu bringen ist. Infolgedessen ist der Deckglasur keine Gelegenheit gegeben, sich mit dem Grund richtig zu verbinden und dadurch ein widerstandsfähiges Deckemail zu bilden.

Ganz analoge Fälle finden sich bei den Sätzen No. 61, 62 und 63. In einem gewöhnlichen Zinnemail (Eyer-Satz) wurden mit der Schmelze 6, 9 und 12 gr Zirkonoxyd verschmolzen. Es zeigt sich auch hier die oben beobachtete Tatsache, dass mit der Erhöhung des Gehaltes an Zirkonoxyd in der Schmelze die Säurebeständigkeit grösser wird. In diesem Falle konnten wir sogar bis zu einem Zusatz von 12 gr Zirkonoxyd zur Schmelze gehen, ohne den Schmelzpunkt so stark zu erhöhen, dass die Glasur nicht mehr gleichmässig geflossen wäre. Bei dem Zirkonemail war die Grenze schon mit 9 gr Zirkonoxyd zur Schmelze erreicht. Der Grund hierfür liegt darin, dass 8 % Zirkonoxyd auf der Mühle zugesetzt den Schmelzpunkt der Glasur bedeutend mehr erhöhen als dies 8 % Zinnoxyd unter den gleichen Umständen tun.

Nach Angaben von H. Stockmeier (private Mitteilung) ist es sehr wichtig und zur Begutachtung des Emails auch notwendig, eine Auskochung der Gefässe mit 4 %iger Essigsäure unter Zusatz von 1 % Kochsalz zu machen, weil hierdurch der Angriff erleichtert wird. Diese Untersuchungen wurden in der Weise vorgenommen, dass man das Gewicht des Gefässes vor und nach der Auskochung bestimmte. Die Differenz ergab die herausgelösten Bestandteile.

In der Hauptsache kam es uns jedoch darauf an, die essigsaure Kochsalzlösung auf Zirkon zu untersuchen. Es konnten jeweils nur Spuren von Zirkon nachgewiesen werden.

Anmerkung: Bei dieser Gelegenheit möchten wir nicht versäumen auf die im Auftrage des „Vereins deutscher

Emaillierwerke" von H. Stockmeier ausgeführten vergleichenden Untersuchungen an Email-, Aluminium- und aluminiumplatierten Stahl-Geschirren hinzuweisen; der Verfasser kommt dabei teilweise zu ganz überraschenden Ergebnissen zu Gunsten der emaillierten Waren.

Die Grundemailfrage.

Wie haben schon an einer früheren Stelle den Zweck des Grundemails erwähnt und insbesondere an Hand der Untersuchungen von M. Meyer und B. Havas[1]) darauf hingewiesen, dass das Grundemail nicht den Zweck haben kann, die zwischen Eisen- und Deckemail auftretenden Zug- und Druckspannungen aufzunehmen oder auszugleichen[2]).

Man war bisher bekanntlich vielfach dieser Ansicht, aus welcher gefolgert werden muss, dass das Grundemail einen Ausdehnungskoëffizienten besitzt, welcher zwischen dem des Eisens und jenem des Deckemails die Mitte hält. Meyer und Havas haben aber nachgewiesen, dass dem nicht so ist, dass vielmehr der Ausdehnungskoëffizient des Grundemails kleiner ist als der des Deckemails. Die genannten Autoren fanden z. B. den Ausdehnungskoëffizienten von:

Grundemaillen: $288{,}00 \cdot 10^{-7}$; $245{,}10 \cdot 10^{-7}$; $289{,}20 \cdot 10^{-7}$

Mittel: $271{,}45 \cdot 10^{-7}$.

---

[1]) Sprechsaal 1909, 42. Jahrgang, S. 497.

[2]) Siehe hierzu: Musspratt: Technische Chemie II, S. 1756. J. Grünwald: Theorie und Praxis der Eisenemaillierung (Verlag F. Stoll, Leipzig 1908). Ost: Chemische Technologie, S. 284. R. Vondracek: Chemiker-Zeitung 1906, S. 575 und Sprechsaal 1906, S. 1373. Sprechsaal 1908, S. 494 stellt sich Vondracek auf den Standpunkt, dass das Grundemail nicht die verschiedene Ausdehnung der einzelnen Materialien zu kompensieren hätte, sondern dass es lediglich einen Schutz des Zinnoxydes vor dem reduzierenden Kohlenstoff des Bleches bewirken solle.

Deckemaillien: $326{,}70 \cdot 10^{-7}$; $348{,}00 \cdot 10^{-7}$

Mittel: $337{,}35 \cdot 10^{-7}$.

Eisenblechen f. Emaillierzwecke: $405{,}10 \cdot 10^{-7}$; $387{,}90 \cdot 10^{-7}$ $389{,}40 \cdot 10^{-7}$; $396{,}90 \cdot 10^{-7}$; $418{,}5 \cdot 10^{-7}$; $384{,}6 \cdot 10^{-7}$

Mittel: $397{,}06 \cdot 10^{-7}$.

Weitere Untersuchungen hatten zudem noch ergeben, dass der Ausdehnungskoëffizient eines Eisenbleches, der $405{,}10 \cdot 10^{-7}$ betrug, durch Überziehen mit Grundemail um 0,5 % sich verkleinert hatte ($402{,}9 \cdot 10^{-7}$) und durch Auftragen von Deckemail sogar bis auf $363{,}9 \cdot 10^{-7}$, also um 10 % des ursprünglichen Wertes zurückging; es erfuhr also das emaillierte Eisenblech eine geringere Ausdehnung und die der Deckemaillemasse war um ungefähr den gleichen Betrag gestiegen, um welchen die des Eisens gefallen war. Danach kann man eine gegenseitige Beeinflussung des Ausdehnungsvermögens der Emaillemassen und des Eisens nicht mehr von der Hand weisen.

Das Grundemail muss also vorwiegend einem anderen Zweck als dem des Spannungsausgleiches dienen. Soviel ist sicher, dass man ohne Grundglasur ein zinnoxydhaltiges Deckemail nicht auf Eisen direkt auftragen kann und zwar deshalb nicht, weil das Email blasig und missfarbig wird und absplittert. Der Grund hierfür ist in der leichten Reduzierbarkeit des Zinnoxydes zu suchen, und zwar ist es in erster Linie der Kohlenstoff, in zweiter Linie das Eisen selbst, welche beim Emailschmelzen Zinnmetall unter Bildung von Kohlensäure bezw. Eisenoxyd abscheiden. Die übrigen Bestandteile des Emails können von Kohlenstoff und Eisen bei den in Frage kommenden Temperaturen noch nicht reduziert werden, man muss also das Zinnoxyd allein verantwortlich machen.

Wir besitzen nun im Zirkonoxyd und -Borat ein Trübungsmittel, welches wie wir glauben nachgewiesen zu haben, das Zinnoxyd in dieser Beziehung völlig ersetzen

kann. Es hat aber noch den weiteren Vorzug vor dem Zinnoxyd, dass es zu den allerschwerst reduzierbaren Körpern überhaupt gehört, und es ist bei den gebräuchlichen Hitzegraden der Emailtechnik ganz ausgeschlossen, dass es in Metall übergeführt wird. Schon das wesentlich leichter reduzierbare Titanoxyd hat in dieser Hinsicht Vorteile vor dem Zinnoxyd, und es ist tatsächlich gelungen, durch Anwendung der Titansäure das letztere sowohl im Deckemail zu ersetzen, als auch das Grundemail entbehrlich zu machen. Wir verweisen diesbezüglich auf das deutsche Reichspatent No. 78 899 (Wuppermann-Amberg-Haselmühle), welches eine derartige Verwendung des Titans schützt.

Um so mehr ist es wahrscheinlich, dass bei Anwendung des gar nicht reduzierbaren Zirkonoxydes die Grundemaille überflüssig werden könnte. Gelänge es — und dafür haben uns verschiedene Versuche deutliche Fingerzeige gegeben — so wäre damit ein sehr bedeutender wirtschaftlicher Vorteil für die Emailindustrie gegeben und zwar insoferne, als einesteils an Material, andererseits an Arbeitslöhnen bedeutend gespart werden könnte. Letztere sind es gerade, welche in der Emailtechnik einen sehr grossen Anteil der Gestehungskosten ausmachen, und es ist sicher, dass diese den Aufwand an Materialien und Löhnen bedeutend übersteigen. Es ist zu erwarten, dass mit Lösung dieser wichtigen Grundemailfrage nur ein zweimaliges Auftragen und Einbrennen des Deckemails nötig werden wird. Sämtliche Kosten für Herstellung des Grundemails kämen damit in Wegfall. Da wir heute ausserdem wissen, dass den verschiedenen Ausdehnungskoëffizienten der Glasuren gar nicht die grosse Bedeutung beizulegen ist, wie man bisher annahm, so ist es auch ganz wohl möglich, mit sehr dünnen Emailüberzügen auszukommen; und gerade solches Email ist erwünscht, da es begreiflicherweise haltbarer ist als solches mit einer dicken Glasur, zudem ist es um so schöner und dauerhafter, je dünner die Schicht der Emailmasse ist[1]).

[1]) (Siehe hiezu: Randau, Die Fabrikation der Emaille. 3. Aufl., Seite 174).